

THESES

Présentées à l'UNIVERSITE DE NANCY I
pour l'obtention du grade de **Docteur ès-Sciences Physiques**
par

Jean-Louis GREFFE

Agrégé de l'Université

Maître-Assistant à

l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques

Première Thèse

**CONTRIBUTION A LA THEORIE STATISTIQUE
DES INTERACTIONS DIPOLAIRES EN PHASE LIQUIDE**

Deuxième Thèse

**NATURE COOPERATIVE DE LA DIFFUSION ROTATIONNELLE
MOLECULAIRE EN PHASE CONDENSEE**

Soutenues publiquement le 14 Juin 1971, devant la Commission d'Examen

MM.	J.	BARRIOL	Président
	J.	BASTICK	
	A.	POINTON	Examineurs
	J.L.	RIVAIL	



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555807_0023

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITE DE NANCY I

U.E.R. — P.C.B.

THESES

Présentées à l'UNIVERSITE DE NANCY I
pour l'obtention du grade de **Docteur ès-Sciences Physiques**
par

Jean-Louis GREFFE

Agrégé de l'Université

Maître-Assistant à

l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques

Première Thèse

**CONTRIBUTION A LA THEORIE STATISTIQUE
DES INTERACTIONS DIPOLAIRES EN PHASE LIQUIDE**

Deuxième Thèse

**NATURE COOPERATIVE DE LA DIFFUSION ROTATIONNELLE
MOLECULAIRE EN PHASE CONDENSEE**

Soutenues publiquement le 14 Juin 1971, devant la Commission d'Examen

MM.	J .	BARRIOL	Président
	J .	BASTICK	
	A.	POINTON	Examineurs
	J .L.	RIVAIL	



A la mémoire de mon grand-père

Joseph GOULON

(ICN 1898)

A ma mère

A mon épouse et à mes enfants

A Monsieur le Professeur Jean BARRIOL

Hommage respectueux

*"L'ouvrier ne regarde point sa main
mais la pointe de son outil"*

ALAIN

(Entretiens au bord de la mer)

A V A N T - P R O P O S

Ce travail a été exécuté au laboratoire de Chimie Théorique de l'Université de Nancy (Equipe de recherche associée au C.N.R.S. n° 22), sous la direction de Monsieur le Professeur J. BARRIOL.

Nous tenons à lui exprimer ici notre profonde reconnaissance pour l'intérêt journalier qu'il a porté à notre travail, qu'il a beaucoup plus qu'inspiré, et pour la formation qu'il nous a donnée par son enseignement et à travers ses livres. Nous le remercions de nous avoir accueilli dans son laboratoire de recherches ainsi que dans l'enseignement supérieur.

Nous remercions vivement Monsieur le Professeur J. BASTICK, directeur de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, d'avoir bien voulu faire partie du Jury de notre thèse. Nous le remercions de nous avoir reçu parmi le corps enseignant de l'Ecole et de nous donner tous les moyens de dispenser un enseignement que l'on voudrait de qualité.

Que Monsieur le Docteur A. POINTON, Professeur à l'Institut Polytechnique de Portsmouth, Professeur associé à l'Université de Nancy, trouve ici l'expression de notre gratitude pour avoir bien voulu accepter de juger notre travail. C'est un grand honneur pour nous.

Nous remercions Monsieur le Professeur J.L. RIVAIL du témoignage d'amitié qu'il nous donne en participant au Jury de notre thèse. Qu'il trouve ici l'expression de toute notre reconnaissance pour la science et la sollicitude dont il entoure les chercheurs du laboratoire.

Nos remerciements vont à tous ceux qui nous ont aidé et particulièrement à nos camarades du laboratoire, Monsieur P. BONNET, Monsieur et Madame P. BOYER, Messieurs D. CANET, P. GRANGER, D. RINALDI, Madame J.P. ROUQUIE, Messieurs G.ROUSSY et A. WEISBECKER.

Que Madame MAJERCSIK trouve ici l'expression de tous nos remerciements pour la qualité de son travail. Merci également à Madame SOMMAVILLA ainsi qu'à Mademoiselle COLIN, opératrice dévouée du calculateur.

T A B L E D E S M A T I E R E S

INTRODUCTION : *L'état liquide polaire*

CHAPITRE 1 : *Exposé d'une méthode statistique de traitement des liquides polaires non associés.*

- 1.1. Généralités sur les modèles à cavité
 - a. le modèle de Lorentz
 - b. la cavité de Onsager
 - c. la cavité de Fröhlich-Kirkwood
- 1.2. Modèle à 4 molécules en disposition tetraedrique moyenne
- 1.3. Calcul de la fonction de partition
 - a. Partie dynamique de la fonction de partition
 - b. Partie configurationnelle de la fonction de partition
- 1.4. Relation d'autocohérence
- 1.5. Interprétation thermodynamique des modèles à cavité
- 1.6. Principe de la méthode de calcul des intégrales de configuration
- 1.7. Validité de la méthode
- 1.8. Résumé du premier chapitre

CHAPITRE 2 : *Les grandeurs calculées*

- 2.1. Définition et calcul du facteur de corrélation dipolaire g
- 2.2. Calcul de la moyenne $\langle M^4 \rangle$
- 2.3. Energie et énergie libre d'une population de N dipôles non polarisables
- 2.4. Entropie et chaleurs spécifiques à volume constant
- 2.5. Expression de la partie de Keesom de la tension superficielle

CHAPITRE 3 : *Energie d'insertion dans un continu d'une population dipolaire non associée.*
Application à l'isomérisation de rotation

- 3.1. Généralités
- 3.2. Energie d'insertion dipolaire
- 3.3. Energie d'insertion quadrupolaire
- 3.4. Energie d'insertion octupolaire
- 3.5. Réduction d'une population dipolaire en équivalents ponctuels
- 3.6. Résultats

CHAPITRE 4 : *Traitement de la polarisabilité des molécules*

1ère partie : *Polarisation électronique d'un ensemble de 4 molécules en situation tetraédrique*

- 4.1. Description du système et mise en équation
- 4.2. Méthode de résolution
- 4.3. Calcul de la polarisation et détermination du rayon de cavité

2ème partie : *Energie d'un ensemble de molécules en l'absence de champ*

- 4.4. Modèle de molécule polarisable
- 4.5. Energie d'une population de molécules polaires polarisables en l'absence de champ extérieur
- 4.6. Traitement pratique de la polarisabilité.
Calcul préliminaire
- 4.7. Modèles équivalents à celui d'une molécule polaire et polarisable
- 4.8. Applications

CHAPITRE 5 : *Résultats concernant la corrélation des molécules et la détermination des grandeurs thermodynamiques*

- 5.1. Le facteur de corrélation dipolaire g et l'autocohérence du modèle
- 5.2. Etude en fonction de la température du facteur de corrélation dipolaire g

- 5.3. Le facteur de corrélation au second ordre h
- 5.4. Energie potentielle moyenne d'interaction et énergie de Keesom-Debye de tension superficielle
- 5.5. Energie libre, entropie, chaleur spécifique

CHAPITRE 6 : *Application de la méthode de la fonction de grande partition à la théorie du liquide polaire non associé*

- 6.1. Théorie générale pour le liquide pur
- 6.2. Application aux modèles à cavité
- 6.3. Application au modèle présent (modèle à 4 molécules)
- 6.4. Comparaison avec le cas de la cavité de Onsager
- 6.5. Application et conclusion

CONCLUSION GENERALE

ANNEXE 1 : *Recherche des positions les plus stables de 4 dipôles ponctuels en interaction tétraédrique régulière*

ANNEXE 2 : *Spectre en énergie de 4 dipôles en interaction*

ANNEXE 3 : *Tests de la formule d'intégration sur les orientations.*

ANNEXE 4 : *Détermination théorique de distances intermoléculaires moyennes*

ANNEXE 5 : *Orthogonalité des gradients des fonctions sphériques*

ANNEXE 6 : *Quelques dérivées tensorielles*

ANNEXE 7 : *Moyennes d'orientation*

ANNEXE 8 : *Corps étudiés : constantes d'état et constantes diélectriques*

BIBLIOGRAPHIE

I N T R O D U C T I O N

1. L'état liquide polaire est, pour le théoricien de l'état liquide, un état privilégié. L'existence de dipôles portés par les molécules permet de soumettre les résultats d'expériences plus nombreuses à l'application des théorèmes généraux de l'électrostatique et à leurs conséquences.

Une étude purement électrostatique d'un liquide est évidemment insuffisante mais il est déjà intéressant de connaître l'importance de la participation des dipôles, lorsqu'ils existent, à l'explication des phénomènes des phases condensées désordonnées.

Quant à la théorie générale du liquide, elle se heurte à une difficulté qui sera vraisemblablement levée par l'étude des liquides polaires, en champ statique et en champ à fréquence variable. En effet, les expériences de diffraction des rayons X par les liquides simples ainsi que celles de diffraction inélastique des neutrons conduisent, dans leur interprétation, à une fonction de distribution radiale ou fonction de corrélation de paires.

D'excellentes théories, comme celles de ZERNIKE et PRINS (1), de BORN, GREEN, YVON (2)(3), permettent d'interpréter les résultats mais se heurtent, dans leurs développements ultérieurs, à l'ignorance que l'on a des corrélations à 3, à 4, ou même à davantage d'atomes ou de molécules. Par ailleurs, le dépouillement des spectres de diffraction devient de plus en plus difficile au fur et à mesure que les particules diffractantes ont une structure plus compliquée. Des méthodes expérimentales de principes différents sont alors nécessaires (comme les mesures diélectriques en température, en concentration, en fréquence). Leurs théories doivent compléter les connaissances que l'on a déjà sur l'état liquide.

Dans ce cadre, qui est l'une des directions de recherches du laboratoire de Chimie Théorique de Nancy, le travail présent s'est donné pour but la tentative de mieux décrire les interactions dipolaires de groupes de molécules en phase liquide.

2. La théorie de l'état liquide polaire paraît devoir profiter de la rencontre des trois développements suivants :

- la théorie des diélectriques (4)(5)(6) ;
- la théorie des fonctions de partition et de grande partition de la thermodynamique statistique (7)(8)(9)(10)(11) ;
- le modèle des groupes de sites de BETHE dans l'hypothèse d'un ordre local moyen (12)(13)(14).

La théorie des diélectriques est fondée sur le modèle de l'interaction dipolaire qui est, parmi les interactions connues, l'une des plus simples à décrire. Elle fait, par ailleurs, un large usage des modèles à cavité permettant des compromis entre les théories macroscopiques et les théories purement microscopiques.

Les fonctions de partition et de grande partition constituent le fondement de la thermodynamique statistique. Leur maniement et leur emploi sont rendus plus aisés grâce aux progrès du calcul automatique.

Le modèle des groupes de sites de BETHE a le mérite d'apporter une solution à l'interprétation d'un donné macroscopique statique par l'étude d'un ensemble microscopique ne comportant que quelques individus seulement et sur lesquels il est possible de tenter une description complète des interactions. Le modèle, dans sa forme la plus simple, peut être adapté à l'étude des structures désordonnées. Il peut être aussi étendu à celle de structures cristallines régulières.

3. La méthode proposée ici prend en considération un modèle à cavité sphérique dont les dimensions sont suffisantes pour contenir plusieurs molécules. Les interactions dipolaires sont étudiées et la somme des états est formée (Chapitres 1 et 2). Divers perfectionnements, tendant à décrire l'influence du milieu extérieur sur l'équilibre électrique du contenu de la cavité (Chapitre 3) et l'influence de la polarisabilité des molécules (Chapitre 4), permettent le calcul d'une fonction de partition.

De cette fonction de partition sont déduites les grandeurs thermodynamiques classiques (énergie libre, entropie, chaleurs spécifiques) ainsi que le facteur de corrélation dipolaire (Chapitre 5). Dans le Chapitre 6 sont examinées les améliorations apportées par le calcul de la fonction de grande partition.

L'organigramme des calculs est donné dans le Tableau joint (Tableau I,1).

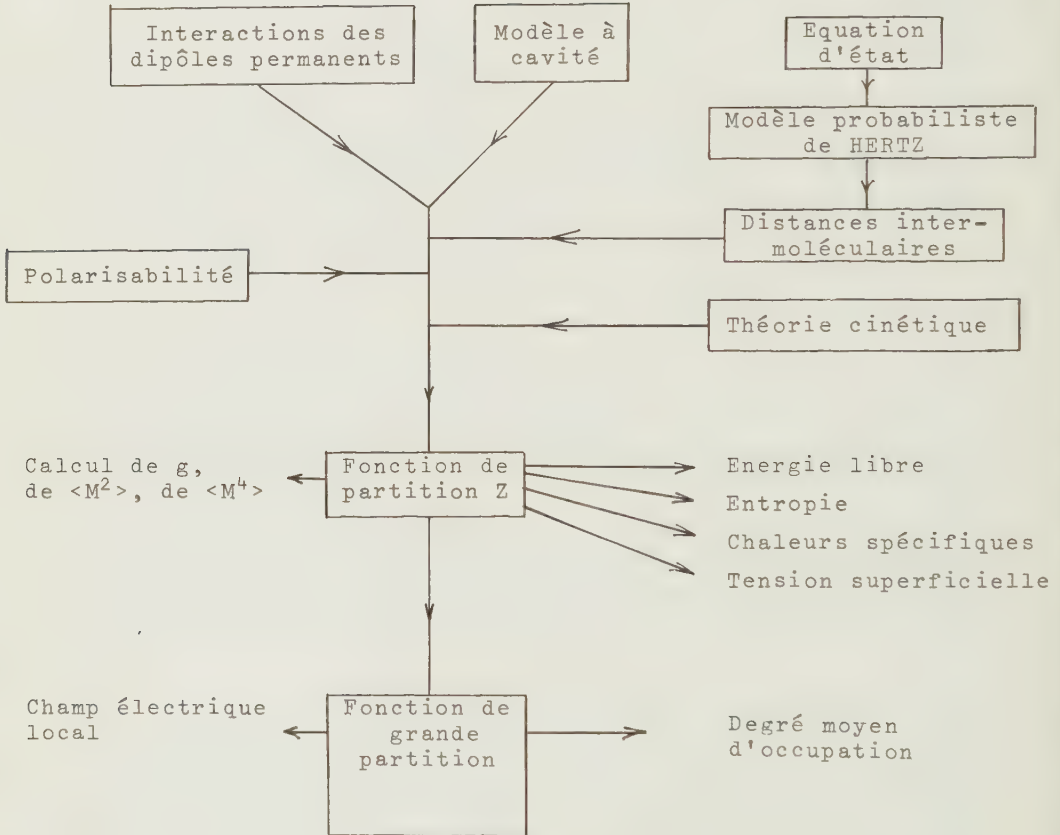
4. Au fur et à mesure que se sont développées différentes théories thermodynamiques de l'état liquide, des tentatives de rapprochement ont eu lieu (15). Toutes, à l'heure actuelle, se servent des fonctions de partition. Certaines s'appuient sur des modèles d'ordre local (théories cellulaires, modèles à trous, modèles de cage) (16)(17)(18)(19)(20) ; d'autres s'appuient sur la fonction de distribution radiale permettant d'interpréter les coefficients du viriel (21)(22). Les théories se sont attachées à développer d'abord le cas des liquides atomiques (23).

La méthode statistique présentée ici s'applique à des molécules polaires et appartient plutôt au premier groupe des théories de l'état liquide, relevant d'un ordre local moyen. Des tentatives récentes abordent la structure des liquides polaires purs par de meilleures investigations sur la description des interactions et des corrélations à courte et à longue distance (24)(25)(26). Le travail présent garde, au contraire, les modèles traditionnels des potentiels intermoléculaires mais s'attache à résoudre les problèmes coopératifs notamment en ce qui concerne la théorie de la constante diélectrique.

ORGANIGRAMME

Diélectriques :

Thermodynamique :

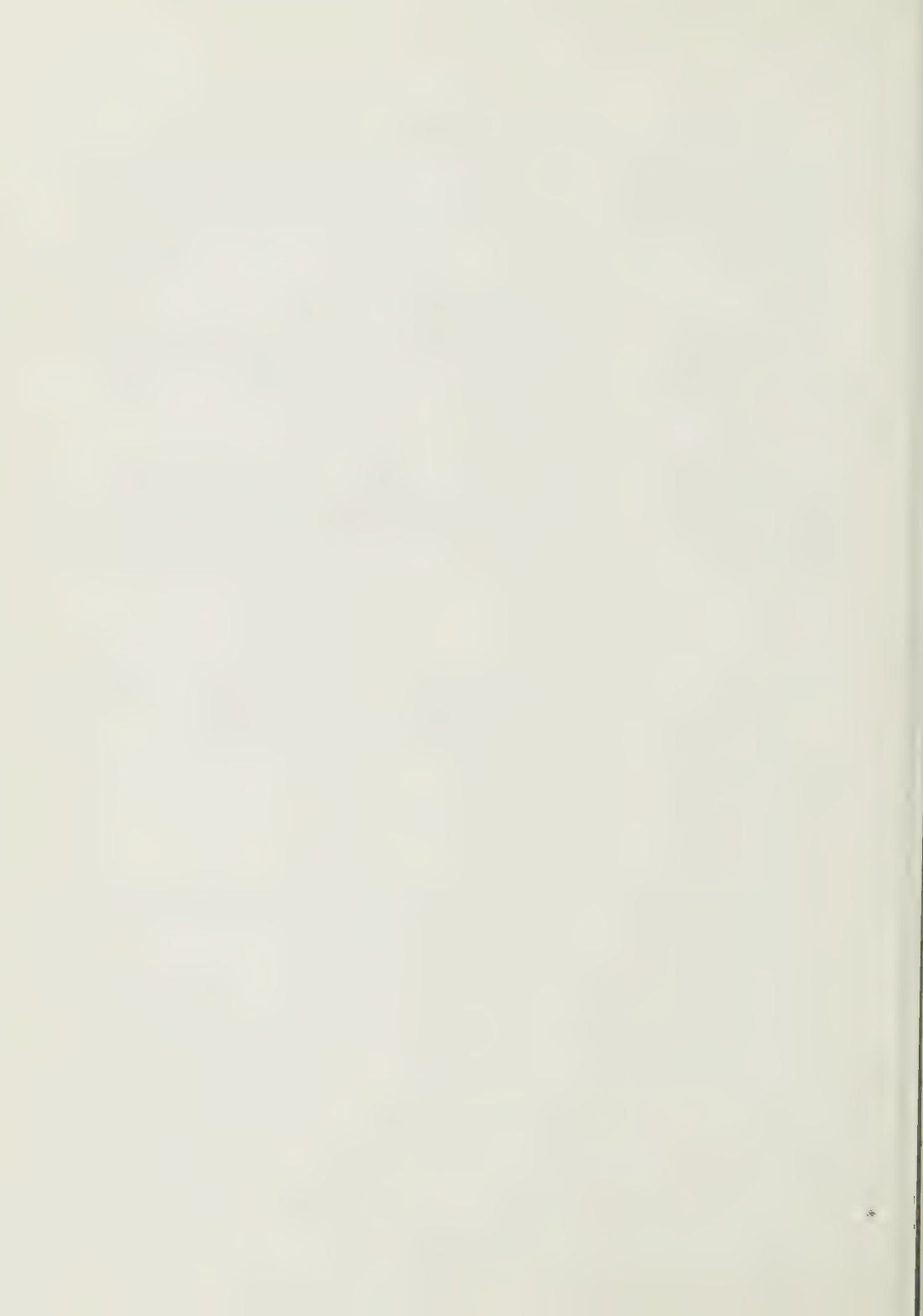


TABEAU I,1

5. Les corps étudiés ont été choisis d'après les critères suivants : liquides à 20°C, polaires, peu associés et à molécules rigides du point de vue électrique. Les liquides sont organiques. La liste de ceux qui ont été choisis suivant ces critères est la suivante :

*chlorure de méthylène, chloroforme,
nitrométhane, acétonitrile,
éther diéthylique, acétone,
furanne, thiofène, pyridine,
toluène, chlorobenzène, bromobenzène,
aniline, benzonitrile*

Ces corps seront classés ultérieurement par constante diélectrique croissante. Les études essentielles ont porté sur les liquides à 20°C. Des études particulières en température ont été entreprises pour le chloroforme et l'acétone, deux corps représentatifs des études diélectriques.



Chapitre 1

EXPOSE D'UNE METHODE STATISTIQUE DE TRAITEMENT DES LIQUIDES POLAIRES NON ASSOCIES

1.1-GENERALITES SUR LES MODELES A CAVITE.

L'étude des phases condensées peut faire appel aux modèles à cavité. Si ces modèles ne s'imposent pas pour la description de l'état cristallin parfait, ils deviennent très souvent les seuls satisfaisants pour la description des phases condensées désordonnées.

Envisager un modèle à cavité pour l'étude d'une phase homogène condensée, c'est imaginer au sein de la phase une cavité contenant un ensemble plus ou moins grand d'entités du milieu. L'analyse simultanée des interactions mutuelles à courte et à longue distance, impossible au cas où elle porte sur un nombre très grand d'individus, devient possible sur un tel ensemble plus limité. De plus, l'interaction de cet ensemble individualisé avec le reste de la phase peut être considérée comme ne faisant intervenir que des interactions à longue distance souvent plus faciles à exprimer, surtout lorsque l'extérieur de la cavité est traité comme un milieu continu.

L'exploitation d'un modèle à cavité s'effectue en posant une relation d'autocohérence exprimant pour chaque individu de la phase les propriétés établies pour les entités de la cavité.

Dans l'étude des diélectriques liquides, les modèles à cavité sont pratiquement employés de trois façons différentes. Nous en donnons les principes et les résumons dans le TABLEAU 1.1

EMPLOI DES MODELES A CAVITE
EN THEORIE DES DIELECTRIQUES

milieu extérieur I : formé d'un continu polarisable

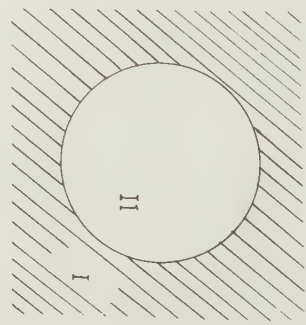


TABLEAU 1.1

a. Le modèle de LORENTZ.

Ce modèle considère une cavité sphérique au sein d'un continu. La cavité est elle-même remplie d'un continu et le truchement du modèle consiste à isoler cette partie du milieu extérieur. Comme sa forme géométrique est remarquable (d'autres auteurs ont utilisé le cube ou le parallélipipède rectangle), il est possible d'étudier de façon simple, à travers elle, les actions du milieu extérieur.

Ce modèle est particulièrement bien adapté au traitement de la polarisabilité des molécules car elle est une propriété d'un volume de densité électronique qui peut être considéré comme continu. L'application aux diélectriques du modèle de LORENTZ conduit à une expression de la polarisabilité sous la forme de la relation de CLAUSIUS-MOSSOTTI.

Par la suite, nous distinguerons un continu polarisable qui acquiert une polarisation créée par un champ extérieur et s'annulant avec celui-ci même à l'échelle microscopique, d'une population dipolaire discrète qui acquiert une polarisation macroscopique fonction du champ et s'annulant avec lui mais garde, à l'échelon microscopique, des états de polarisation non nuls créant des forces d'interaction.

b. La cavité de ONSAGER.

La cavité est de forme sphérique et tend à représenter le volume occupé par une molécule. Le rayon de la cavité, a_1 , est choisi tel que :

$$n \frac{4 \pi a_1^3}{3} = 1 \quad (1.1,1)$$

où n est le nombre de molécules par unité de volume (*).

(*)
$$n = \frac{\rho N}{M}$$
, M masse moléculaire, ρ masse spécifique
 N nombre d'Avogadro.

L'extérieur de la cavité est traité comme un continu, caractérisé par les grandeurs macroscopiques, constantes physiques de la substance.

L'intérieur est décrit par les caractéristiques que l'on attribue aux molécules : moments, le plus souvent ponctuels, tenseurs de polarisabilité, tenseurs d'anisotropie.

On sait le succès (28) de telles descriptions conduisant à la détermination de grandeurs moléculaires en phase condensée. Ces déterminations, même approximatives, sont du plus haut intérêt par les conséquences que l'on en tire, notamment dans la théorie des associations (29)(30) et, surtout, pour ce qui nous concerne, dans la caractérisation de l'état liquide par la comparaison des mêmes grandeurs déterminées en phase condensée et en phase gazeuse.

De nombreux perfectionnements ont été proposés de la cavité de ONSAGER, portant sur sa forme (31), sur la définition de sa frontière (32), sur son contenu.

Mais l'inconvénient des modèles à cavité à une seule entité est de schématiser excessivement la description de l'interaction de cette entité avec ses voisines. Si le champ créé par l'entité sur son entourage est isotrope -cas des métaux liquides, cas des liquides atomiques- on peut penser qu'une telle description n'est pas trop mauvaise. Il n'en est plus de même lorsque cette interaction est dirigée. C'est le cas au sein du liquide polaire et c'est pourquoi d'autres tentatives ont été faites pour améliorer le modèle à cavité unimoléculaire.

c. La cavité de FRÖHLICH-KIRKWOOD.

Ces tentatives sont essentiellement au nombre de deux. S'appuyant sur un modèle à cavité identique, elles en font une exploitation différente mais aboutissent à des conclusions comparables. Ce sont les théories de FRÖHLICH (33) et celle de KIRKWOOD (34)(35). Elles tendent toutes deux à améliorer la description des corrélations statiques entre molécules polaires.

Ces théories sont fondées sur un modèle à grande cavité, de forme approximativement sphérique, sans qu'il soit nécessaire de préciser davantage cette forme pouvant contenir jusqu'à plusieurs milliers de molécules et dont les dimensions sont simplement telles que l'interaction d'une molécule centrale avec une molécule de la frontière puisse être considérée comme négligeable. Il est de la sorte possible, au moins théoriquement, d'effectuer des moyennes sur un assez grand nombre de molécules et atteindre les mêmes propriétés diélectriques que celles d'un échantillon macroscopique. L'influence de la surface de la cavité et celle de l'existence même de cette cavité sont évidemment d'autant plus faibles que la cavité est plus grande.

Ce modèle de cavité, employé indépendamment par FRÖHLICH et par KIRKWOOD, conduit à des théories extrêmement élégantes mais purement formelles. Dans l'impossibilité où l'on est de calculer les moyennes d'orientation d'un grand nombre de dipôles en interaction, l'emploi de ces théories ne peut s'effectuer que dans des cadres les réduisant beaucoup : étendues, en fait, à un très petit nombre de voisins (de l'ordre de 4) et pour des molécules liées (eau) (29).

1.2-MODELE A 4 MOLECULES EN DISPOSITION TETRAEDRIQUE MOYENNE.

Il s'agit du modèle présenté ici (36). Il est intermédiaire entre celui de ONSAGER et ceux de FRÖHLICH et de KIRKWOOD : il tente d'allier l'efficacité d'un modèle à petite cavité et l'effort de description des corrélations dipolaires. Il est rendu possible grâce à l'emploi des calculateurs électroniques. Il est adapté à l'étude des liquides polaires isotropes non associés, à celle des mélanges de liquides polaires, enfin à celle de mélanges de liquides polaires et apolaires.

Dans le traitement du liquide polaire pur, ce modèle consiste à individualiser 4 molécules du reste du milieu auquel elles appartiennent et qui est traité comme un continu les enrobant. A chaque molécule individualisée est attribué un dipôle ponctuel, et on considère que les 4 dipôles sont, en moyenne, en situation tétraédrique régulière. Ce groupe de 4

dipôles est suffisamment petit pour qu'on puisse traiter exactement leurs interactions et est, en même temps, le plus petit groupe dont la symétrie soit suffisamment élevée pour convenir à la représentation d'un liquide isotrope (*). Il correspond aussi à un assemblage compact qui est l'assemblage le plus naturel d'un empilement de sphères égales. Le volume des sphères correspond ici au volume libre des molécules. Le modèle est ultérieurement amélioré en définissant et en calculant un degré d'occupation moyenne θ de chaque site de cet assemblage pseudo-compact. Les deux traitements cumulés :

- l'un permettant un calcul commode des interactions,
- l'autre compensant son caractère trop géométrique pour la représentation d'un liquide non associé,

laissent espérer de bons résultats pour le calcul de grandeurs moyennes liées aux interactions électriques en phase condensée désordonnée.

Une amélioration également possible du modèle sera, toujours dans le cadre d'une structure pseudo-compacte, son application à un plus grand nombre de molécules. L'étape suivante est ainsi de coordonner l2.

D'une façon générale, l'ordre local choisi à l'intérieur de la cavité n'implique nullement un ordre à grande distance du liquide (l2). Il facilite seulement l'estimation des interactions entre plus proches voisins.

Dans une première présentation du modèle, les 4 dipôles sont considérés comme non polarisables et de moment dipolaire μ . Leur distance commune, invariable, est posée égale à r . Elle ne correspond pas à des molécules au contact mais est compatible avec l'entassement non compact des liquides (37). Cette distance et le rayon de la cavité sphérique, a_4 , à l'extérieur de laquelle le milieu sera supposé continu,

(*)

Le tétraèdre régulier définit le groupe de symétrie T_d qui possède 24 opérations élémentaires.

feront l'objet d'une discussion ultérieure. Le continu a pour constante diélectrique statique celle du liquide pur ϵ_0 .

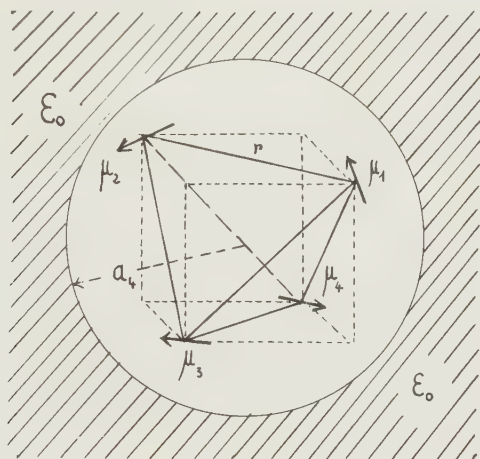


Figure 1,1

Les calculs qui vont suivre s'effectuent en l'absence de gradient extérieur. Le continu est simplement polarisé par les dipôles. Une telle méthode a l'avantage de donner directement les facteurs intensifs caractéristiques du corps étudié, comme il est montré maintenant.

D'après un résultat classique de la mécanique statistique de BOLTZMANN, la moyenne d'une grandeur non dynamique A est, en l'absence de gradient extérieur (ce qui est symbolisé par le signe $_0$) :

$$\langle A \rangle_0 = \frac{\int A e^{-\beta U_0} d\tau}{\int e^{-\beta U_0} d\tau} \quad (1.2,1)$$

où :

$U_0 = U_0(\tau)$ est l'énergie potentielle du système lorsqu'il est dans la configuration notée symboliquement par $d\tau$. Les états

quantiques des phases condensées sont extrêmement proches les uns des autres aux températures ordinaires et les prises de moyenne s'effectuent à l'aide d'intégrales.

$\beta = \frac{1}{kT}$, k constante de BOLTZMANN, T température absolue.

La moyenne de la même grandeur A , en présence du gradient $\vec{E}$, s'exprime par :

$$\langle A \rangle = \frac{\int A e^{-\beta U} d\tau}{\int e^{-\beta U} d\tau} \quad (1.2,2)$$

ou, on peut toujours écrire, en définissant $f(E, \tau)$:

$$U = U(E, \tau) = U_0(\tau) + f(E, \tau) \quad (1.2,3)$$

On ne peut faire d'hypothèses a priori sur $U_0(\tau)$. On peut, par contre, jusqu'au domaine de saturation compris, développer $U(E, \tau)$ suivant son développement de Mac-LAURIN, en E , et écrire :

$$U(E, \tau) = U_0(\tau) + \lambda_0(\tau) E + \mu_0(\tau) E^2 + \dots \quad (1.2,4)$$

Dès lors :

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \langle A \rangle_0 + \beta (\langle A \rangle_0 \langle \lambda_0 \rangle_0 - \langle A \lambda_0 \rangle_0) E \\ &+ \beta^2 \left[2 \langle A \rangle_0 \left\langle \frac{\mu_0}{\beta} - \frac{\lambda_0^2}{2} \right\rangle_0 - \left\langle A \left(\frac{\mu_0}{\beta} - \frac{\lambda_0^2}{2} \right) \right\rangle_0 - \langle A \lambda_0 \rangle_0 \langle \lambda_0 \rangle_0 \right] E^2 \\ &+ \dots \end{aligned} \quad (1.2,5)$$

Seul un modèle dans lequel l'énergie potentielle du système en l'absence de gradient extérieur est convenablement estimée, permet le calcul de telles expressions.

Dans le cas du liquide polaire non associé, il revient principalement à la détermination de l'énergie potentielle d'interaction dipolaire.

1.3-CALCUL DE LA FONCTION DE PARTITION.

Le modèle, ainsi présenté, dans lequel on suppose d'abord le nombre de molécules individualisées constant, se prête naturellement à un traitement à l'aide d'une fonction de partition. Celle-ci, effectuant la somme des états pouvant être pris par chaque molécule du système, joue un rôle prépondérant dans le calcul des grandeurs macroscopiques, notamment dans la détermination des fonctions thermodynamiques. Elle est, en particulier, très simplement liée à l'énergie libre.

La fonction de partition d'un échantillon de N particules en interaction est :

$$Z = \frac{1}{h^{3N} N!} \int \exp(-\beta H) dp_N dq_N \quad (1.3,1)$$

et son énergie libre est :

$$F = - kT \log Z \quad (1.3,2)$$

h est la constante de PLANCK, k celle de BOLTZMANN, $\beta = \frac{1}{kT}$;

T est la température absolue de l'échantillon supposé en équilibre de température ;

H représente l'énergie totale de l'échantillon donnée sous sa forme hamiltonienne par :

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \Phi \quad (1.3,3)$$

où p_i est le moment résultant de i -ème molécule, m étant la

masse supposée la même pour chacune d'entre elles ;

Φ est l'énergie potentielle totale du système. Elle ne dépend que des coordonnées d'espace.

Enfin, l'intégration porte sur l'espace des phases en entier, dp_N symbolisant l'élément de volume relatif aux moments des N molécules et dq_N celui relatif à leurs coordonnées d'espace.

Le terme h^N est indispensable pour assurer la cohérence entre le traitement classique et le traitement quantique, le seul convenable (38). Le terme $N!$ s'introduit à cause de l'indiscernabilité des molécules (*)

La fonction de partition Z se sépare alors en une fonction dynamique Z_p et une fonction configurationnelle Z_q par intégration successive sur les moments et les coordonnées d'espace selon :

$$Z = Z_p Z_q \quad (1.3,4)$$

où :

$$Z_p = \frac{1}{h^{3N} N!} \int \exp \left[- \beta \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} \right] dp \quad (1.3,5)$$

et :

$$Z_q = \int_N \exp [- \beta \Phi] dq \quad (1.3,6)$$

Le calcul de la moyenne d'une grandeur configurationnelle (respectivement dynamique) ne nécessite qu'une valeur relative de la fonction de partition mais la détermination des fonctions thermodynamiques en exige une valeur absolue.

(*)

Nous laissons de côté les discussions classiques concernant l'entropie communautaire.

a. Partie dynamique de la fonction de partition.

Elle est donc donnée par (10) :

$$Z_p = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{3N} \exp \left[- \frac{\beta}{2m} \sum_{i=1}^N p_i^2 \right] dp = \frac{1}{N! \Lambda^{3N}} \quad (1.3,7)$$

et n'intervient que dans le calcul des grandeurs dynamiques.

Faute d'une connaissance précise du mouvement moléculaire en phase condensée, on est conduit, avec plusieurs spécialistes (39), à estimer un ordre de grandeur de la valeur de la fonction de partition dynamique par le calcul effectué dans le gaz et pour chaque molécule duquel on définit un volume libre moyen (1.3,b). Ainsi, la partie translationnelle rapportée à la molécule est supposée comparable à :

$$Z_{tr} = \frac{1}{h^3} (2 \pi m k T)^{\frac{3}{2}} \quad (1.3,8)$$

à laquelle on doit ajouter les contributions des différentes énergies de liaison (1.3,b) et la partie rotationnelle à :

$$Z_{rot} = \frac{1}{\sigma h^3} (I_x I_y I_z)^{\frac{1}{2}} \pi^{\frac{1}{2}} (8 \pi^2 k T)^{\frac{3}{2}} \quad (1.3,9)$$

où I_x , I_y , I_z sont les moments principaux d'inertie des molécules et σ le nombre de symétrie.

b. Partie configurationnelle de la fonction de partition.

Elle est donnée par :

$$Z_q = \int_N \exp [- \beta \Phi] dq \quad (1.3,10)$$

où l'énergie potentielle Φ se décompose suivant :

$$\Phi = \sum_{i < j} \phi(r_{ij}) + \sum_{i < j} U(\Omega_{ij}) \quad (1.3,11)$$

La partie configurationnelle se décompose alors elle-même en une partie radiale et en une partie d'orientation. La partie radiale a pour expression :

$$Z_r = \int \exp \left[- \beta \sum_{i < j} \phi(r_{ij}) \right] dr \quad (1.3,12)$$

qui peut être posée égale à :

$$e^{-\beta N \phi_0} v_\ell^N = (v_\ell e^{-\beta \phi_0})^N \quad (1.3,13)$$

où v_ℓ définit un certain volume libre dont de nombreux auteurs ont discuté la valeur (40) et ϕ_0 une énergie potentielle moyenne de répulsion et d'interaction du type de LONDON. Cette partie n'entre donc pas dans les calculs tant qu'on opère à r_{ij} constant. Les spéculations qui suivent se rapportent essentiellement à l'influence des dipôles dont l'énergie d'interaction est U_{ij} et qui dépend seulement de leurs orientations à r_{ij} constant.

La fonction de partition est donnée par :

$$Z_c = \int \exp \left[- \beta \sum_{i < j} U(\Omega_{ij}) \right] d\Omega \quad (1.3,14)$$

C'est pour l'évaluation de cette intégrale qu'a été imaginé le modèle présenté ici.

En attribuant l'indice 1 à l'intérieur de la cavité et l'indice 2 à l'extérieur, cette partie configurationnelle de la fonction de partition totale s'écrit :

$$Z_c = \int \int \exp \left[- \beta (U_1 + U_{12} + U_2) \right] d\tau_1 d\tau_2 \quad (1.3,15)$$

où :

U_1 est l'énergie potentielle d'orientation des dipôles de la

cavité (ici à 4 dipôles) dans la configuration d'orientation correspondant à l'élément de volume de l'espace des phases $d\tau_1$;

U_{12} leur énergie potentielle d'interaction avec le milieu extérieur simultanément dans la configuration $d\tau_1$;

U_2 l'énergie potentielle du milieu extérieur dans la configuration $d\tau_2$.

On peut encore poser, par définition :

$$Z_c = Z_2 \int \langle e^{-\beta U_{12}} \rangle_2 e^{-\beta U_1} d\tau_1 \quad (1.3,16)$$

avec : $Z_2 = \int e^{-\beta U_2} d\tau_2 \quad (1.3,17)$

et : $\langle e^{-\beta U_{12}} \rangle_2 = \frac{\int e^{-\beta(U_{12} + U_2)} d\tau_2}{\int e^{-\beta U_2} d\tau_2} \quad (1.3,18)$

Jusqu'ici, le calcul porte sur le partage d'un ensemble canonique en 2 sous-ensembles en interaction et ne comporte aucune approximation. Mais ce calcul ne peut être poursuivi et utilisé dans la mesure où il porte sur un nombre considérable de variables : celui décrivant l'extérieur de la cavité. On peut, par contre, écrire par approximation :

$$\langle e^{-\beta U_{12}} \rangle_2 = e^{-\beta(U' - U)} \quad (1.3,19)$$

où :

$U' - U$ est l'énergie d'interaction -ou d'insertion- d'une configuration dipolaire donnée de l'intérieur de la cavité avec l'extérieur.

L'approximation réside alors dans le remplacement de l'extérieur par un continu caractérisé par une constante diélectrique ϵ_0 , seul cas permettant le calcul des interactions par les équations classiques de l'électrostatique.

L'énergie d'interaction peut être exprimée par le développement rapidement convergent :

$$U' - U = (U' - U)_d + (U' - U)_q + (U' - U)_o + \dots \quad (1.3,20)$$

où chacun des termes correspond respectivement à l'énergie d'insertion d'un dipôle équivalent ponctuel au centre de la cavité, à celle d'un quadrupôle équivalent, à celle d'un octupôle, etc... Chacun de ces termes a été calculé en fonction de la géométrie de la distribution (Chapitre 2). FRÖHLICH, dans une théorie approchée, a employé le premier d'entre eux (41) :

$$(U' - U)_d = - \frac{\epsilon_0 - 1}{2 \epsilon_0 + 1} \frac{M^2}{a^3} \quad (1.3,21)$$

où a est le rayon de la cavité et M^2 le carré du moment total de la cavité dans une configuration donnée.

Dans une cavité comportant de nombreuses molécules, les autres contributions deviennent rapidement négligeables avec le nombre de molécules, comme il sera montré plus loin (Chapitre 3).

En revenant à la fonction de partition, on a donc :

$$Z_c = Z_2 \int e^{-\beta U_1} e^{-\beta(U' - U)} d\tau_1 = Z_1 \langle e^{-\beta(U' - U)} \rangle_1 Z_2 \quad (1.3,22)$$

On définit alors l'énergie libre moyenne d'insertion, f_{12} , par la relation :

$$e^{-\beta f_{12}} = \langle e^{-\beta(U' - U)} \rangle_1 = z \quad (1.3,23)$$

$$\text{soit : } f_{12} = - \frac{1}{\beta} \text{Log} \langle e^{-\beta(U' - U)} \rangle_1 \quad (1.3,24)$$

Il vient donc :

$$Z_c = Z_1 \cdot Z_2 \quad (1.3,25)$$

L'extension de cette relation à un découpage plus complexe serait : $Z_c = \prod_{i < j} z_{ij} \cdot Z_i$.

Cette expression sépare donc la fonction de partition d'orientation en trois termes. Le terme central d'interaction peut être indifféremment associé à celui de la cavité, Z_1 , ou à celui de l'extérieur, Z_2 . Associé au premier, il permet de définir complètement, pour une molécule du milieu, son interaction avec les molécules voisines et l'interaction avec le milieu extérieur de l'ensemble qu'elle forme avec elles.

1.4-RELATION d'AUTO-COHERENCE.

La relation :

$$Z_c = (Z_1 \cdot z) \cdot Z_2 \quad (1.4,1)$$

appliquée aux cas où la cavité contient plus d'une molécule, permet d'établir par autocohérence, une théorie statistique de la constante diélectrique statique.

Cette autocohérence est basée sur la chaîne de propositions suivantes :

1°) la donnée de la constante diélectrique statique ϵ_0 permet le calcul complet du terme $Z_1 \cdot z$;

2°) une fois ce terme évalué, il est possible d'en déduire n'importe quelle moyenne de grandeur configurationnelle et, en particulier, la valeur moyenne du carré du moment de la cavité :

$$\langle M^2 \rangle = \frac{\int M^2 e^{-\beta U} d\tau}{\int e^{-\beta U} d\tau} \quad (1.4,2)$$

$$= \frac{1}{Z_1} \frac{1}{z} \int M^2(\tau_1) e^{-\beta [U_1(\tau_1) + (U' - U)(\epsilon_0)]} d\tau_1 \quad (1.4,3)$$

où :

$$Z_1 z = \int e^{-\beta [U_1(\tau_1) + (U' - U)(\epsilon_0)]} d\tau_1 \quad (1.4,4)$$

La fonction Z_2 , qui ne peut pas être calculée car elle porte sur un trop grand nombre de variables, s'élimine. L'expression de la valeur moyenne $\langle M^2 \rangle$ n'est pas analytique en ϵ_0 mais les progrès du calcul automatique permettent d'envisager son calcul dans de nombreux cas.

3°) enfin, le théorème fondamental de FRÖHLICH (42) qui conduit à l'établissement de la formule :

$$\frac{(2 \epsilon_0 + 1)(\epsilon_0 - 1)}{3 \epsilon_0} = \frac{4\pi}{3V} \frac{\langle M^2 \rangle}{kT} \quad (1.4,5)$$

permet de retrouver la constante diélectrique statique à partir de la valeur moyenne $\langle M^2 \rangle$, ce qui achève d'établir le principe d'autocohérence.

En résumé, ce principe suit le schéma :

$$\epsilon_0 \rightarrow z \rightarrow Z_1 z \rightarrow \langle M^2 \rangle \rightarrow \epsilon_0$$

et donne à toute théorie fondée sur un tel modèle à cavité à plusieurs molécules, le moyen d'assurer son propre perfectionnement et sa vérification.

Il est indispensable de noter que cette méthode est basée sur l'interaction de paire car si la cavité ne contient qu'une seule molécule, la grandeur $\langle M^2 \rangle$ se confondant avec μ^2 ne contient plus l'information sur les corrélations du milieu et ne permet plus la généralisation indispensable de la formule de ONSAGER que constitue le théorème de FRÖHLICH et la formule de KIRWOOD qui lui est liée. Elle présente, par ailleurs, l'avantage sur cette dernière formule de donner un moyen de calcul complet des corrélations.

1.5-INTERPRETATION THERMODYNAMIQUE DES MODELES A CAVITE.

Nous nous proposons d'interpréter du point de vue le plus immédiat, le point de vue thermodynamique, le partage de la fonction de partition.

L'énergie libre d'un échantillon macroscopique d'un liquide pur, de volume V et contenant N molécules (Figure 1.2) a pour expression :

$$F = - PV + AS_N + \mu N \quad (1.5,1)$$

P est la pression, S_N est la surface extérieure de l'échantillon, A la tension superficielle du liquide et μ son potentiel chimique.

Dans les considérations qui vont suivre, P, A et μ ont deux origines : répulsion et dispersion (LONDON) d'une part, et interactions de KEESOM et de DEBYE d'autre part. Il ne s'agit que du traitement des secondes puisque la distance est supposée ne pas varier et, parmi elles, que de l'interaction de KEESOM tant qu'on supposera les molécules non polarisables. L'énergie libre réduite sera notée F_c :

$$F_c = - PV + AS_N + \mu N \quad (1.5,2)$$

Envisageons maintenant, au sein de l'échantillon macroscopique, une cavité de volume v contenant n molécules, n étant supposé en général petit. L'extérieur a le volume $V' = V - v$ et contient $N - n$ molécules (Figure 1.3).

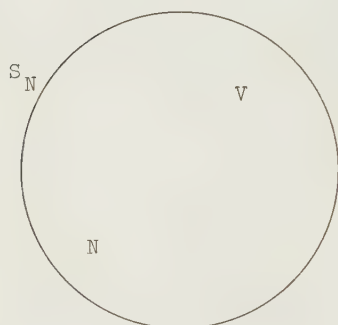


Figure 1.2

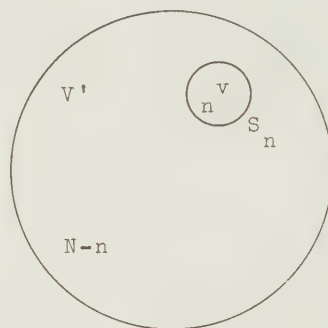


Figure 1.3

La surface S_n est créée par le partage de l'échantillon.

L'énergie libre des molécules de la cavité est :

$$F_1 = -Pv + AS_n + \mu n \quad (1.5,3)$$

et celle de l'entourage :

$$F_2 = -PV' + A(S_N + S_n) + \mu(N - n) \quad (1.5,4)$$

La combinaison des équations (1.5,2), (1.5,3) et (1.5,4), donne l'expression de l'énergie libre du système en fonction de celles de ses éléments et de la surface interne :

$$F_c = F_1 - 2AS_n + F_2 \quad (1.5,5)$$

Dans le même esprit que celui de l'établissement de la relation d'autocohérence (1.4), il est possible de ramener le calcul de F_2 à celui de F_1 .

On a, en effet (de la relation 1.5,2) :

$$\frac{N-n}{N} F_c = -PV' + AS_N \left(\frac{N-n}{N} \right) + \mu(N-n) \quad (1.5,6)$$

d'où :

$$\frac{N-n}{N} F_c - F_2 = -A \left(\frac{n}{N} S_N + S_n \right) \quad (1.5,7)$$

or : $\frac{S_n}{S_N} = \frac{r^2}{R^2} \quad (1.5,8) \quad \text{et} \quad \frac{n}{N} = \frac{r^3}{R^3} \quad (1.5,9)$

donc : $\frac{S_n}{S_N} = \left(\frac{n}{N} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (1.5,10)$

Par suite :

$$\frac{N-n}{N} F_c - F_2 = -AS_n \left[1 + \left(\frac{n}{N} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (1.5,11)$$

Pour N très grand :

$$F_2 = \frac{N-n}{N} F_c + AS_n \quad (1.5,12)$$

Cette relation fondamentale permet alors d'éliminer F_2 de l'expression de l'énergie libre du système.

En effet, si l'on admet que ces résultats sont valables quel que soit n :

$$F_c = - kT \text{ Log } Z = F_1 + f_{12} + F_2 \quad (1.5,13)^{\blacksquare}$$

où f_{12} s'identifie à l'énergie de tension superficielle :

$$f_{12} = - 2 A S_n \quad (1.5,14)$$

Dès lors :

$$F_c = F_1 + f_{12} + \frac{N - n}{N} F_c - \frac{f_{12}}{2} \quad (1.5,15)$$

d'où :

$$F_c = \frac{N}{n} \left(F_1 + \frac{f_{12}}{2} \right) \quad (1.5,16)^*$$

C'est la formule fondamentale que nous employons par la suite et qui nous permet, par le calcul microscopique de l'énergie de cavité (F_1) et de son énergie d'insertion (f_{12}), de calculer les grandeurs thermodynamiques configurationnelles pour tout échantillon macroscopique. Sa traduction en terme de fonction de partition est :

$$Z_c = (Z_1 \sqrt{z})^{\frac{N}{n}} \quad (1.5,17)$$

Remarque : La relation (1.5,16) est rigoureuse. C'est l'interprétation de l'énergie f_{12} en l'énergie de tension superficielle : $- 2 A S_n$ (1.5,14) qui l'est d'autant moins que le nombre de molécules de la cavité est plus petit. Cette question est discutée au Chapitre 2, au moment de l'évaluation de la tension superficielle.

(*) L'extension de cette formule au cas d'un découpage plus complexe serait :

$$F_c = \sum_i [F_i + \sum_{\substack{j \\ j < i}} f_{ij}]$$

1.6-PRINCIPE DE LA METHODE DE CALCUL DES INTEGRALES DE CONFIGURATION.

a. La méthode proposée ramène le calcul des grandeurs recherchées (facteur de corrélation ; fonctions thermodynamiques), à celui d'intégrales portant sur les configurations de l'intérieur de la cavité à 4 molécules. Il s'agit donc de calculer des expressions du type :

$$\int f(\tau) d\tau \quad (1.6,1)$$

où τ symbolise une configuration des 4 dipôles à l'intérieur de la cavité définie par leurs 4 orientations ($\theta_1, \phi_1 ; \theta_2, \phi_2 ; \theta_3, \phi_3 ; \theta_4, \phi_4$), $d\tau$ représentant le produit :

$$d\tau = \sin \theta_1 \sin \theta_2 \sin \theta_3 \sin \theta_4 d\theta_1 d\theta_2 d\theta_3 d\theta_4 d\phi_1 d\phi_2 d\phi_3 d\phi_4 \quad (1.6,2)$$

L'intégration exige donc 8 quadratures. La nature de la fonction $f(\tau)$: $e^{-\beta U(\tau)}$, $U(\tau)e^{-\beta U(\tau)}$, $M^2(\tau)e^{-\beta U(\tau)}$, etc... écarte toute recherche d'une solution analytique.

b. En vue d'une résolution numérique et transposant une idée due à MAXWELL pour le traitement de la viscosité en théorie cinétique des gaz, on suppose que chaque dipôle, au lieu de pouvoir prendre toutes les orientations possibles, ne peut en prendre que 12, situées de façon quasi-isotrope dans l'espace (Figure 1.4) et telles que le polyèdre polaire qu'elles définissent soit à 12 faces d'aire égales (Figure 1.5). Cela conduit à approcher l'intégrale par une somme portant sur $12^4 = 20736$ configurations d'orientation :

$$\frac{1}{(4\pi)^4} \int f(\tau) d\tau = \frac{1}{(12)^4} \sum_{i=1}^{20736} f(\tau_i) \quad (1.6,3)$$

Cette méthode numérique pose alors deux problèmes, celui du choix des orientations relatives des 12 directions

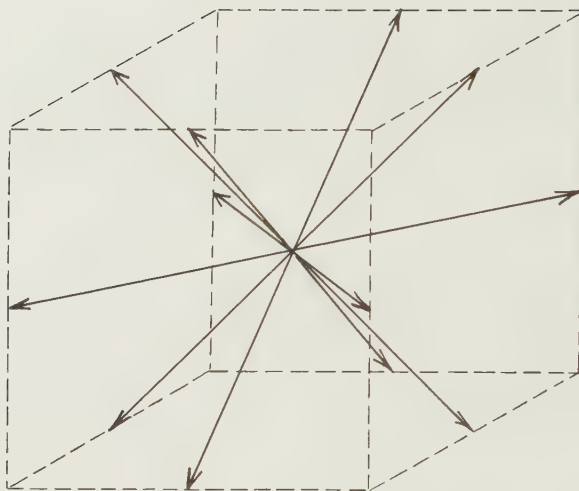


Figure 1.4

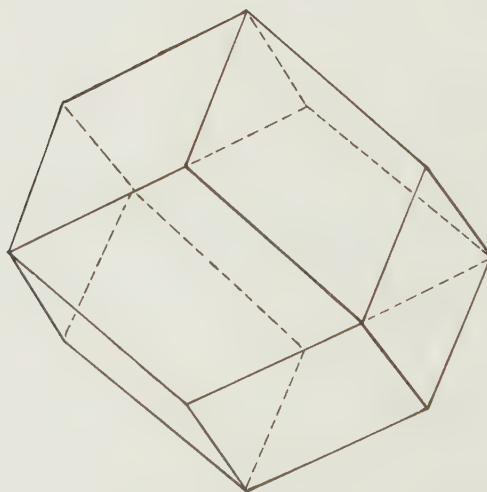


Figure 1.5

de chaque dipôle et celui de l'estimation de l'erreur que l'on fait en attribuant à l'intégrale la valeur de la somme. Ces deux problèmes sont traités successivement.

c. Les 4 ensembles des 12 directions ont été choisis orientés dans l'espace de telle sorte qu'on puisse compter parmi les 20736 configurations qu'ils donnent, toutes les configurations les plus stables pouvant être adoptées par 4 dipôles abandonnés à eux-mêmes dans l'espace. Elles jouent le rôle le plus important dans l'évaluation des intégrales de configuration. Leur recherche est effectuée par la théorie des groupes de symétrie et est donnée en Annexe 1. On trouve 6 positions équivalentes d'énergie $-5 \frac{\mu^2}{r^3}$ et de moment total

nul. Les dipôles sont situés dans deux plans parallèles et en positions antiparallèles, les couples tournant chaque fois dans le même sens (Figure 1.6). La configuration adoptée est à divergence nulle et à rotationnel maximum.

Finalement, étant donné un dipôle, les 6 positions, qui peuvent conduire à une configuration la plus stable, sont dans un plan (Figure 1.7). On complète les directions possibles par 6 autres situées de part et d'autre du plan et correspondant aux directions stables des autres dipôles (Figure 1.7). Ce sont ces directions qui forment l'ensemble approximativement isotrope auquel correspond le polyèdre d'intégration à 12 faces égales.

Comme il sera vu plus loin (Chapitre 3), l'inclusion dans une cavité ménagée au sein d'un continu d'un tel système en position stable, ne modifie pas ses caractéristiques. Dans des études dynamiques, qui seront entreprises prochainement et qui sortent du cadre de ce travail, il sera intéressant de connaître la surface de potentiel relative au système et les trajets d'énergie minimum permettant de passer d'une configuration stable à une autre. Une barrière de potentiel sera mise en évidence ainsi qu'un temps de relaxation. Les résultats des premiers calculs semblent très encourageants. Un temps de relaxation coopératif, d'environ 10^{-12} s, a été mis en évidence pour le chloroforme.

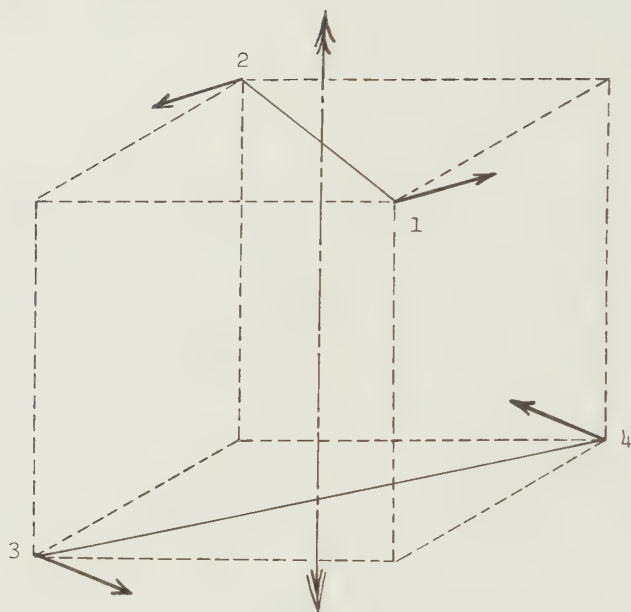


Figure 1.6

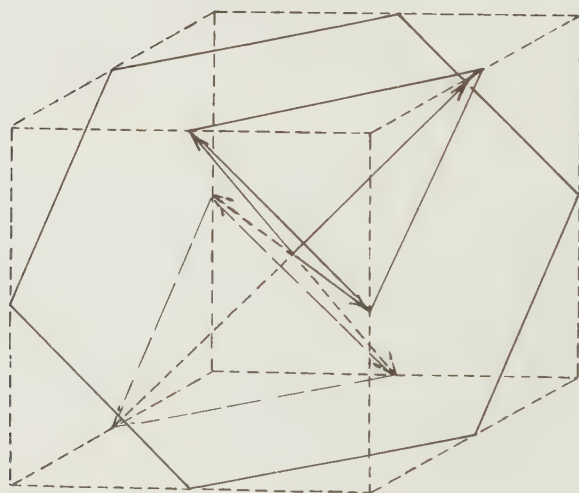
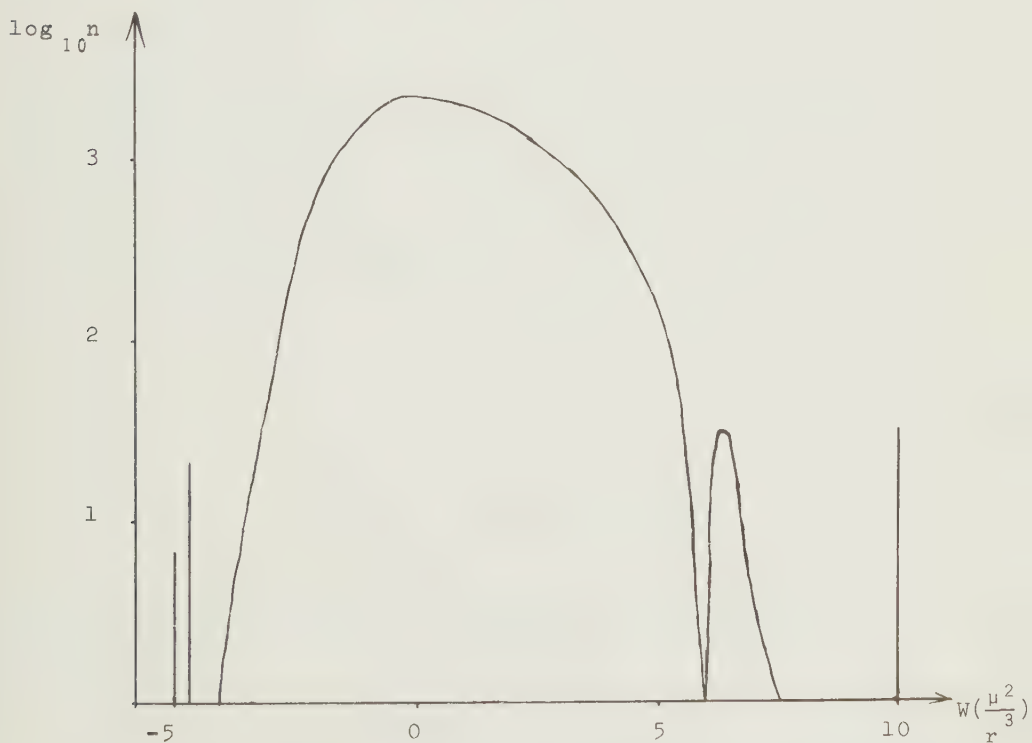


Figure 1.7

d. Un modèle à directions discrètes conduit au tracé d'un histogramme (Graphique 2.1 et Annexe 2). Celui-ci ne présente qu'un intérêt relatif dans la mesure où il s'applique à un modèle. Néanmoins, il met en évidence 2 massifs : l'un pour les plus basses énergies, et qui sont les plus probables, et l'autre, qui comprend la plupart des configurations et qui est distinct du précédent. Regardé sous l'angle probabiliste, cet histogramme signifie alors qu'on ne passe pas d'une manière continue des états les plus stables aux états d'énergie supérieure mais qu'il faut fournir une quantité d'énergie non nulle pour opérer cette transition. Un tel résultat devrait pouvoir être pris en considération dans les théories dynamiques des mouvements coopératifs.



GRAPHIQUE 1.1

1.7-VALIDITE DE LA METHODE.

La validité de ce modèle à directions discrètes a été testée de deux manières différentes. Il l'a d'abord été sur une fonction de même type que celles que l'on a à intégrer mais dont l'intégrale est analytique (Annexe 3). La seconde manière a été d'étudier la stabilité des résultats par augmentation du nombre de directions isotropes. La vérification n'est guère aisée lorsque le calcul porte sur la puissance quatrième du nombre de directions. C'est pourquoi, elle a été opérée sur le calcul de l'énergie de KEESOM à 2 dipôles en augmentant le nombre de directions de façon isotrope, jusqu'à 96, pour chaque dipôle, ce qui représente, dans ce dernier cas, 9216 configurations. Le calcul de l'énergie obtenue pour 12 directions est déjà pratiquement celle obtenue pour 96 directions (Annexe 3).

On peut penser que le calcul des intégrales de configuration aurait pu être fait plus justement par les méthodes traditionnelles du calcul numérique des intégrales (méthode de GAUSS, en particulier). Mais le calcul n'aurait pas mis en évidence l'histogramme des probabilités et surtout, il n'aurait pas pu être étendu aux modèles à 13 molécules (26 intégrales de configuration) et, au-delà, modèles qui suivront le modèle à 4 dans l'étude des corrélations en respectant l'isotropie de l'espace. Une méthode de calcul par tirage, de MONTE-CARLO, peut alors être proposée avec le modèle à directions discrètes. Des études sont en cours.

1.8-RESUME DU PREMIER CHAPITRE.

Le partage d'une population statistique en deux parties en interaction, se traduit par l'équation :

$$Z = Z_1 \text{ z } Z_2 \quad (1.8,1)$$

dont l'interprétation énergétique est :

$$F = F_1 + f_{12} + F_2 \quad (1.8,2)$$

- 1°) L'effort de description des interactions porte sur le contenu de la cavité (indice 1) qui ne contient que peu d'entités ;
- 2°) Le terme d'interaction des deux parties : z (soit f_{12}), est facilement évalué si l'on traite l'extérieur comme un continu ;
- 3°) L'extérieur lui-même (indice 2) est évalué par autocohérence traduisant le caractère extensif de l'énergie :

$$F_2 = \frac{N - n}{n} F_1 - \frac{N}{n} \frac{f_{12}}{2} \quad (1.8,4)$$

Comme le théorème de FRÖHLICH montre que pour un milieu polaire, la constante diélectrique est une fonction des corrélations entre dipôles, la méthode de partage développée ici permet de décrire ces corrélations et d'établir, par self-consistance, une théorie statistique complète de la constante diélectrique.

Chapitre 2

L E S G R A N D E U R S C A L C U L E E S

Ce sont :

- les fonctions de partition dynamique et configurationnelle ;
- le facteur de corrélation dipolaire g : 2.1
- la moyenne $\langle M^4 \rangle$: 2.2
- l'énergie moyenne électrostatique : 2.3
- l'énergie libre : 2.3
- l'entropie : 2.4
- la chaleur spécifique : 2.4
- la tension superficielle : 2.5

Le calcul des fonctions de partition dynamique et configurationnelle vient d'être exposé. Les résultats numériques sont donnés en tenant compte de la polarisabilité, au Chapitre 5.

2.1-DEFINITION ET CALCUL DU FACTEUR DE CORRELATION DIPOLAIRE g

a. Ce facteur de corrélation s'introduit naturellement à partir de la théorie de FRÖHLICH qui lie la constante diélectrique à la moyenne $\langle M^2 \rangle$ du carré du moment électrique total d'une sphère de dimensions macroscopiques prises au sein d'un continu (4.2,5) :

$$\frac{(\epsilon_0 - 1)(2\epsilon_0 + 1)}{3\epsilon_0} = \frac{4\pi}{3kT} \frac{\langle M^2 \rangle}{V} \quad (2.1,1)$$

où V est le volume de la sphère. Si la sphère contient n molé-

cules et si le milieu en contient N par unité de volume :

$$\frac{(\epsilon_0 - 1)(2\epsilon_0 + 1)}{3\epsilon_0} = \frac{4\pi}{3kT} \frac{N}{n} \langle M^2 \rangle \quad (2.1,2)$$

La formule est écrite dans le cas de dipôles non polarisables.

b. La théorie de KIRKWOOD (34) aboutit à la même expression. L'auteur définit le facteur de corrélation g par la relation :

$$g = \frac{\langle M^2 \rangle}{n\mu^2} \quad (2.1,3)$$

et donne le moyen d'en calculer, au moins théoriquement, une expression approchée.

En effet, dans le cas où l'on suppose la sphère de FRÖHLICH contenant n dipôles identiques :

$$\begin{aligned} \langle M^2 \rangle &= \left\langle \left(\sum_{i=1}^n \vec{\mu}_i \right)^2 \right\rangle = \left\langle \sum_i \mu_i^2 \right\rangle + 2 \sum_i \sum_{i>j} \langle \vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j \rangle \\ &= n\mu^2 + 2\mu^2 \sum_i \sum_{i>j} \langle \cos \gamma_{i,j} \rangle = n\mu^2 \quad (2.1,4) \end{aligned}$$

Donc :

$$g = 1 + \frac{2}{n} \sum_i \sum_{i>j} \langle \cos \gamma_{i,j} \rangle \quad (2.1,5)$$

Cette expression est rigoureuse. Si l'on considère maintenant qu'il n'existe de corrélations qu'entre plus proches voisins, il n'y a pas lieu de considérer plus d'une molécule, dite centrale, et les $z = (n - 1)$ de son entourage immédiat. La double somme contient alors $\frac{nz}{2}$, termes égaux que l'on pose égaux à $\langle \cos \gamma \rangle$. D'où :

$$g = 1 + z \langle \cos \gamma \rangle \quad (2.1,6)$$

Pratiquement, KIRKWOOD considère la molécule centrale fixe et les autres molécules de son entourage immédiat en équilibre statique avec elle, indépendamment les unes des autres (Figure 2.1)

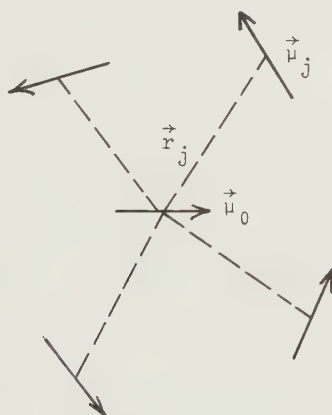


Figure 2.1

$$\langle \cos \gamma \rangle = \frac{\int \cos \gamma_{0,j} e^{-\frac{W(0,j)}{kT}} d\tau_j}{\int e^{-\frac{W(0,j)}{kT}} d\tau_j} \quad (2.1,7)$$

$$\text{avec } d\tau_j = d\omega_{r_j} d\omega_{\mu_j} \quad (2.1,8)$$

$d\tau_j$ est l'élément différentiel correspondant aux orientations respectives de $\vec{r}_j$ et de $\vec{\mu}_j$. $W(0,j)$ est l'énergie d'interaction dipolaire de la paire $(\vec{\mu}_0, \vec{\mu}_j)$.

Le fait que l'on ne tienne pas compte simultanément des interactions entre les molécules de l'entourage, est lié à la cohérence du modèle qui, en fait, ne différencie pas la

"molécule centrale" des autres molécules du milieu.

c. Dans le calcul présenté ici, on revient à la définition du facteur g suivant (2.1,3)

$$g = \frac{\langle M^2 \rangle}{n\mu^2}$$

avec :

$$\langle M^2 \rangle = \frac{\int M^2 e^{-\frac{W - U_0}{kT}} \prod_j d\tau_j}{\int e^{-\frac{W - U_0}{kT}} \prod_j d\tau_j} \quad (2.1,9)$$

où, cette fois, l'élément différentiel porte sur chacune des orientations des dipôles, y compris sur celle du dipôle central et où M est le moment total de l'ensemble des dipôles et W leur énergie d'interaction totale, corrigée du terme U_0 rendant compte de l'influence du milieu polarisable extérieur à la cavité. L'approximation ne porte que sur l'évaluation du terme U_0 .

Ce calcul est donc plus général que celui de KIRKWOOD. Il permet de tenir compte de corrélations à plus grande distance. Appliqué à la sphère de KIRKWOOD, le calcul s'effectuerait suivant le schéma de la Figure 4.2 :

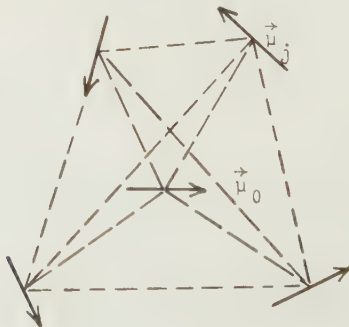


Figure 4.2

et conduirait à la nouvelle valeur de $\langle \cos \gamma \rangle$:

$$\langle \cos \gamma \rangle = \frac{\langle M^2 \rangle - n\mu^2}{nz\mu^2} \quad (2.1,10)$$

2.2-CALCUL DE LA MOYENNE $\langle M^4 \rangle$.

Cette moyenne intervient dans la théorie de la saturation diélectrique (43)(44). La variation de constante diélectrique en champ fort est de la forme :

$$\Delta \epsilon \sim [5 \langle M^2 \rangle^2 - 3 \langle M^4 \rangle] E^2 \quad (2.2,1)$$

$\langle M^4 \rangle$ est une grandeur configurationnelle calculée en l'absence de champ. Son expression est donnée par :

$$\langle M^4 \rangle = \frac{\int M^4 e^{-\frac{W - U_0}{kT}} d\tau}{\int e^{-\frac{W - U_0}{kT}} d\tau} \quad (2.2,2)$$

et la méthode présentée au Chapitre 1 permet, comme pour $\langle M^2 \rangle$, un calcul direct.

Par ailleurs, cette moyenne rend compte plus complètement des corrélations entre dipôles, une fois g connu, par l'intermédiaire des moyennes :

$$\langle \cos^2 \gamma_{ij} \rangle \quad \text{et} \quad \langle \cos \gamma_{ij} \cos \gamma_{kl} \rangle$$

En effet :

$$M^4 = \left(\sum_{i=1}^n \vec{\mu}_i \right)^4 = (n\mu^2 + 2\mu^2 \sum_{i>j} \cos \gamma_{ij})^2 \quad (2.2,3)$$

et :

$$\frac{M^4}{n^2 \mu^4} = 1 + \frac{4}{n} \sum_{i>j} \cos \gamma_{ij} + \frac{4}{n^2} \left(\sum_i \sum_j \cos \gamma_{ij} \right)^2 \quad (2.2,4)$$

En prenant la moyenne sur les configurations en l'absence de champ et, par définition du coefficient h :

$$\begin{aligned} h = \frac{\langle M^4 \rangle}{n^2 \mu^4} &= 1 + \frac{4}{n} \sum_{i>j} \langle \cos \gamma_{ij} \rangle + \frac{4}{n^2} \sum_{i>j} \sum_j \langle \cos^2 \gamma_{ij} \rangle \\ &+ \frac{8}{n^2} \sum_{i>j} \sum_{k>\ell} \sum_{i+j>k+\ell} \langle \cos \gamma_{ij} \cos \gamma_{k\ell} \rangle \end{aligned} \quad (2.2,5)$$

soit encore :

$$h = 2g - 1 + \frac{4}{n^2} \sum_{i>j} \sum_j \langle \cos^2 \gamma_{ij} \rangle + \frac{8}{n^2} \sum_{i>j} \sum_{k>\ell} \sum_{i+j>k+\ell} \langle \cos \gamma_{ij} \cos \gamma_{k\ell} \rangle \quad (2.2,6)$$

Une propriété élémentaire de ce coefficient est qu'en l'absence de corrélation et comme l'on a :

$$\langle \cos \gamma_{ij} \rangle = 0, \quad g = 1, \quad \langle \cos^2 \gamma_{ij} \rangle = \frac{1}{3}, \quad \langle \cos \gamma_{ij} \cos \gamma_{k\ell} \rangle = 0,$$

h vaut :

$$h = \frac{5n-2}{3n} \quad (2.2,7)$$

Les conséquences de cette expression sont qu'en présence d'un corps faiblement corrélé (toluène, chloroforme) et lorsque le nombre des molécules de l'échantillon est grand :

$$\langle M^2 \rangle^2 \sim n^2 \mu^4 \quad (2.2,8)$$

$$\langle M^4 \rangle \sim \frac{5}{3} n^2 \mu^4 \quad (2.2,9)$$

mais : $5 \langle M^2 \rangle^2 - 3 \langle M^4 \rangle \sim 2 n \mu^4 \quad (2.2,10)$

ce que confirme les expériences de J.M. THIEBAUT (53) en saturation diélectrique sur le chloroforme. Il n'y a évidemment aucune raison de penser, d'après l'expression générale de h , que cette dépendance du premier degré en n subsiste pour des liquides aux molécules fortement corrélées.

Nous donnons pour terminer, dans le cadre plus restreint du modèle de KIRKWOOD (une molécule et son plus proche entourage), l'expression du coefficient h :

$$h = \frac{5}{3} \frac{n-2}{n} + \frac{2}{n} [2 n \langle \cos \gamma \rangle + \langle \cos^2 \gamma \rangle - \frac{1}{3} + (n^2 - n - 1) \langle \cos \gamma \cos \gamma' \rangle] \quad \gamma \neq \gamma' \quad (2.2,11)$$

2.3-ENERGIE et ENERGIE LIBRE D'UNE POPULATION DE N DIPOLES NON POLARISABLES.

a. L'énergie électrostatique du système constitué par l'unité de volume d'un fluide homogène et isotrope contenant N dipôles non polarisables est, pour une configuration

donnée des dipôles (définie par $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_N$) (54) :

$$U = U(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_N) = - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i \cdot \vec{E}_i \quad (2.3,1)$$

$\vec{E}_i$ est le champ local au niveau de la i -ème molécule :

$$\vec{E}_i = \vec{E}_i(\vec{\mu}_1, \vec{\mu}_2, \dots, \vec{\mu}_{i-1}, \vec{\mu}_{i+1}, \dots, \vec{\mu}_N) \quad (2.3,2)$$

L'énergie U n'est donc pas séparable en une somme d'énergies de paires de dipôles.

L'énergie moyenne sur l'ensemble des configurations est alors :

$$\langle U \rangle = \frac{1}{Z} \int U e^{-\beta U} d\tau = - \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \int e^{-\beta U} d\tau = - \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \quad (2.3,3)$$

$\beta = \frac{1}{kT}$, F est l'énergie libre égale à $-\frac{1}{\beta} \text{Log } Z$. On a donc :

$$\langle U \rangle = F - T \frac{\partial F}{\partial T} \quad (2.3,4)$$

relation qui fixe le caractère d'énergie interne à l'énergie moyenne électrostatique. L'énergie rapportée à la molécule est fonction du nombre total de molécules :

$$\langle u \rangle = \frac{1}{N} \langle U \rangle \quad (2.3,5)$$

Évaluée par la théorie de ONSAGER, cette énergie vaut :

$$\langle u \rangle = - \frac{\epsilon_0 - 1}{2 \epsilon_0 + 1} \frac{\mu^2}{a_1^3} \quad (2.3,6)$$

le facteur dépendant de ϵ_0 traduit le caractère coopératif, donc non séparable des interactions, entre dipôles permanents (56).

b. Le cas où les molécules sont polarisables sera examiné au Chapitre 4.

c. L'énergie totale du modèle est donnée, pour une configuration des n dipôles, par :

$$U = U_1 + U_{12} + U_2 \quad (2.3,7)$$

où l'indice 1 se rapporte à l'intérieur de la cavité, l'indice 2 à l'extérieur. U_{12} est l'énergie d'interaction entre le contenu de la cavité et l'extérieur.

L'énergie moyenne, que l'on note dorénavant sans crochets, est donnée par la même formule que pour l'énergie libre (1.5,16) :

$$U = \frac{N}{n} \left(U_1 + \frac{U_{12}}{2} \right) \quad (2.3,8)$$

où :

$$U_1 = F_1 - T \frac{dF_1}{dT} \quad (2.3,9)$$

et :

$$U_{12} = f_{12} - T \frac{df_{12}}{dT} \quad (2.3,10)$$

2.4-ENTROPIE ET CHALEUR SPECIFIQUE A VOLUME CONSTANT.

L'entropie de configuration est déduite de la relation classique :

$$F_c = U_c - TS_c \quad (2.4,1)$$

Son calcul, par cette formule, permet d'estimer la part entropique de l'interaction de KEESOM et, une fois qu'est traitée

la polarisabilité, celle de l'interaction de DEBYE,

Il en sera de même des chaleurs spécifiques à volume constant, calculées par la relation :

$$C = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (2.4,2)$$

Il n'est pas possible, sinon très grossièrement, d'interpréter les chaleurs à pression constante dans la mesure où la relation thermodynamique qui les lie porte sur l'ensemble des facteurs qui les déterminent et qui ne sont pas traités par le modèle.

2.5-EXPRESSION DE LA PARTIE DE KEESOM DE LA TENSION SUPERFICIELLE.

Il a été établi (Chapitre 1) qu'elle était donnée par :

$$A = -\frac{1}{2 S_n} f_{12} = -\frac{1}{8 \pi a_n^2} f_{12}(n) \quad (2.5,1)$$

où f_{12} est l'énergie libre d'insertion du contenu de la cavité :

$$f_{12} = -kT \log \left\langle e^{-\frac{U' - U}{kT}} \right\rangle_1 \quad (2.5,2)$$

et $U' - U$ l'énergie d'interaction avec l'extérieur d'une configuration dipolaire donnée de l'intérieur de la cavité.

Le rapport $\frac{f_{12}(n)}{a_n^2}$ doit donc tendre, lorsque n augmente, vers une limite indépendante de n . Un calcul fait pour $n = 4$, ne peut être qu'approché.

Il est en effet nécessaire de remarquer le caractère approché de la relation (2.5,1) lorsque le nombre de molécules devient suffisamment faible pour que la notion macroscopique

de tension superficielle ne puisse avoir de signification. Le cas le plus défavorable est évidemment celui où la cavité ne contient qu'une molécule. On a alors, pour un ensemble de N molécules :

$$F = \frac{Nf_{12}}{2} \quad (2.5,3)$$

où f_{12} est l'énergie d'insertion d'un dipôle. Comme, dans ce cas :

$$\left\langle e^{-\frac{(U' - U)}{kT}} \right\rangle_1 = e^{-\frac{(U' - U)_d}{kT}} \quad (2.5,4)$$

d'après (2.5,2) :

$$f_{12} = (U' - U)_d = - \frac{\epsilon_0 - 1}{2 \epsilon_0 + 1} \frac{\mu^2}{a_1^3} \quad (2.5,5)$$

donc :

$$F = - \frac{N}{2} \frac{\epsilon_0 - 1}{2 \epsilon_0 + 1} \frac{\mu^2}{a_1^3} \quad (2.5,6)$$

ce qui fixe le caractère d'énergie libre à l'énergie d'insertion dipolaire.

D'autre part, le calcul de l'énergie interne du système fournit (55) :

$$U = - \frac{N}{2} \vec{u} \cdot \vec{R} = - \frac{N(\epsilon_0 - 1)}{2 \epsilon_0 + 1} \frac{\mu^2}{a_1^3} \quad (2.5,7)$$

d'où l'équivalence :

$$F = \frac{U}{2} \quad (2.5,8)$$

Comme $U = F - T \frac{dF}{dT}$ (2.5,9)

$$F = \frac{U}{2} \sim \frac{1}{T} \quad (2.5,10)$$

soit :

$$\frac{\epsilon_0 - 1}{2 \epsilon_0 + 1} \sim \frac{1}{T} \quad (2.5,11)$$

en tenant compte de la variation de densité avec la température.

Ceci est seulement approché puisque la relation de ONSAGER impose la dépendance en température :

$$\frac{(\epsilon_0 - 1)(2 \epsilon_0 + 1)}{\epsilon_0} \sim \frac{1}{T} \quad (2.5,12)$$

Les valeurs numériques des grandeurs calculées dans ce Chapitre sont données et discutées au Chapitre 5.

Chapitre 3

E N E R G I E D ' I N S E R T I O N D A N S U N C O N T I N U D ' U N E P O P U L A T I O N D I P O L A I R E N O N A S S O C I E E

A P P L I C A T I O N A L ' I S O M E R I E D E R O T A T I O N

3.1-GENERALITES.

On considère une population de n dipôles, confinée dans une cavité sphérique de rayon a_n et située à l'intérieur d'un continu de constante diélectrique statique ϵ_0 . L'énergie d'insertion de cette population dans le milieu l'environnant est donnée, pour chaque configuration de la population, par la relation (45)(46)(47) :

$$U' - U = - \frac{1}{8\pi} \int_V (\epsilon_0 - 1) \vec{E}_0 \cdot \vec{E}_1 \, d\tau \quad (3.1,1)$$

qu'on peut encore écrire :

$$U' - U = - \frac{\epsilon_0 - 1}{2} \int_{a_n}^{\infty} \langle \vec{E}_0 \cdot \vec{E}_1 \rangle r^2 dr = - \frac{\epsilon_0 - 1}{2} \overline{\vec{E}_0 \cdot \vec{E}_1} \quad (3.1,2)$$

où $\langle \vec{E}_0 \cdot \vec{E}_1 \rangle$ est la moyenne d'orientation définie par :

$$\langle \vec{E}_0 \cdot \vec{E}_1 \rangle = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \vec{E}_0 \cdot \vec{E}_1 \sin \theta \, d\theta \, d\phi \quad (3.1,3)$$

V est le volume extérieur à la cavité. $\vec{E}_0$ et $\vec{E}_1$ sont respectivement les champs lorsque le volume V est vide et lorsqu'il est rempli de diélectrique. Les lois fondamentales de l'électrostatique permettent d'exprimer simplement le champ $\vec{E}_1$ en fonction du champ $\vec{E}_0$.

En effet, le potentiel créé dans le vide par une distribution quelconque de charges, à une distance r supposée grande par rapport aux dimensions de la distribution, est donnée par :

$$V_0 = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} \frac{b_{\ell}^{(m)}}{r^{\ell+1}} Y_{\ell}^{(m)}(\theta, \phi) \quad (3.1,4)$$

où les coefficients $b_{\ell}^{(m)}$ dépendent de la géométrie de la distribution et où les fonctions $Y_{\ell}^{(m)}(\theta, \phi)$ sont les harmoniques sphériques, mutuellement orthogonales. En vertu du théorème de superposition, ce développement du potentiel correspond à la somme de celui créé par une charge unique à l'origine ($\ell = 0$), par un dipôle ponctuel à l'origine ($\ell = 1$), par un quadrupôle ($\ell = 2$), par un octupôle ($\ell = 3$), etc...

L'équation de LAPLACE, $\Delta V = 0$, appliquée successivement à l'extérieur (indice 1) et à l'intérieur de la cavité (indice 2), conduit aux expressions classiques :

$$V_1 = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} \left(A_{\ell}^{(m)} r^{\ell} + \frac{B_{\ell}^{(m)}}{r^{\ell+1}} \right) Y_{\ell}^{(m)}(\theta, \phi) \quad (3.1,5)$$

et

$$V_2 = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} \left(C_{\ell}^{(m)} r^{\ell} + \frac{D_{\ell}^{(m)}}{r^{\ell+1}} \right) Y_{\ell}^{(m)}(\theta, \phi) \quad (3.1,6)$$

La condition :

$$\lim_{r \rightarrow \infty} V_1 = 0 \quad (3.1,7)$$

entraîne

$$A_{\ell}^{(m)} \equiv 0 \quad (3.1,8)$$

Les conditions de passage pour $r = a_n$:

$$V_1 = V_2 \quad (3.1,9)$$

et
$$\varepsilon \frac{\partial V_1}{\partial r} = \frac{\partial V_2}{\partial r} \quad (3.1,10)$$

permettent d'écrire :

$$B_{\ell}^{(m)} = a_n^{2\ell+1} C_{\ell}^{(m)} + D_{\ell}^{(m)} \quad (3.1,11)$$

et :
$$-(\ell + 1)\varepsilon_0 B_{\ell}^{(m)} = \ell a_n^{2\ell+1} C_{\ell}^{(m)} - (\ell + 1) D_{\ell}^{(m)} \quad (3.1,12)$$

d'où :
$$C_{\ell}^{(m)} = - \frac{(\ell + 1)(\varepsilon_0 - 1)}{(\ell + 1)\varepsilon_0 + \ell} \frac{D_{\ell}^{(m)}}{a_n^{2\ell+1}} \quad (3.1,13)$$

et :
$$B_{\ell}^{(m)} = \frac{2\ell + 1}{(\ell + 1)\varepsilon_0 + \ell} D_{\ell}^{(m)} \quad (3.1,14)$$

La dernière condition :

$$\lim_{\varepsilon_0 \rightarrow 1} V_1 = V_0 \quad (3.1,15)$$

entraîne finalement :

$$D_{\ell}^{(m)} = b_{\ell}^{(m)} \quad (3.1,16)$$

relation qui établit une proportionnalité terme à terme des potentiels V_0 et V_1 :

$$V_1 = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} \frac{2\ell + 1}{(\ell + 1)\varepsilon_0 + \ell} \frac{b_{\ell}^{(m)}}{r^{\ell+1}} Y_{\ell}^{(m)}(\theta, \phi) \quad (3.1,17)$$

On a ainsi :

$$\text{pour le dipôle : } V_1 = \frac{3}{2 \epsilon_0 + 1} V_0 \quad (3.1,18)$$

$$\text{pour le quadrupôle : } V_1 = \frac{5}{3 \epsilon_0 + 2} V_0 \quad (3.1,19)$$

$$\text{pour l'octupôle : } V_1 = \frac{7}{4 \epsilon_0 + 3} V_0 \quad (3.1,20)$$

et, plus généralement, pour le 2^l -pôle :

$$V_1 = \frac{2l + 1}{(l + 1) \epsilon_0 + l} V_0 \quad (3.1,21)$$

Le coefficient de proportionnalité $\frac{2l + 1}{(l + 1) \epsilon_0 + l}$ se comporte, pour les grandes valeurs de l , comme :

$$\frac{2}{\epsilon_0 + 1}$$

Il est donc toujours inférieur à 1.

Les gradients des fonctions sphériques étant également orthogonaux (démonstration en Annexe 5), l'énergie d'insertion s'écrit finalement, pour chaque configuration des dipôles :

$$U' - U = - \frac{\epsilon_0 - 1}{2} \left[\frac{3}{2 \epsilon_0 + 1} \overline{E_d^2} + \frac{5}{3 \epsilon_0 + 2} \overline{E_q^2} + \frac{7}{4 \epsilon_0 + 3} \overline{E_o^2} + \dots \right] \quad (3.1,22)$$

où les moyennes d'espace : dipolaire $\overline{E_d^2}$, quadrupolaire $\overline{E_q^2}$, octupolaire $\overline{E_o^2}$, ... sont calculées dans le vide. Un tel développement n'est pratiquement intéressant que s'il converge rapidement. Le calcul portera sur les trois premiers termes.

L'écriture systématique des différents termes de l'énergie d'insertion exige la notation tensorielle (48) que nous adoptons maintenant : les composantes, u , v et w peuvent prendre les valeurs x , y ou z ; on leur applique la règle de sommation d'EINSTEIN.

Le potentiel créé par le dipôle $\vec{\mu}_i$ au point M est (Figure 3.1)

$$v_i = - \mu_u^i \partial^u \left(\frac{1}{r_i} \right) \quad (3.1,23)$$

d'où le développement équivalent en dipôle, quadrupôle, octupôle, ... ponctuels en O :

$$v_i = - \mu_u^i \partial^u \left(\frac{1}{r} \right) + \mu_u^i \rho_v^i \partial^u \partial^v \left(\frac{1}{r} \right) - \frac{1}{2} \mu_u^i \rho_v^i \rho_w^i \partial^u \partial^v \partial^w \left(\frac{1}{r} \right) + \dots \quad (3.1,24)$$

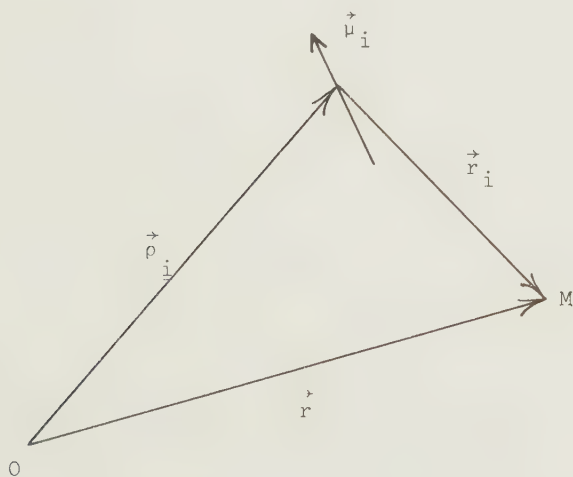


Figure 3.1

Les tenseurs $\mu_u \rho_v$, $\mu_u \rho_v \rho_w$, ... ne sont pas symétriques mais ils sont associés dans des produits tensoriels aux tenseurs $\partial^u \partial^v (\frac{1}{r})$, $\partial^u \partial^v \partial^w (\frac{1}{r})$, ... qui le sont. On peut alors poser (45) :

$$\mu_u^i \rho_v^i = \frac{1}{2} (\mu_u^i \rho_v^i + \mu_v^i \rho_u^i), \quad (3.1,25)$$

$$\mu_u^i \rho_v^i \rho_w^i = \frac{1}{3} (\mu_u^i \rho_v^i \rho_w^i + \mu_v^i \rho_u^i \rho_w^i + \mu_w^i \rho_u^i \rho_v^i), \quad (3.1,26)$$

etc...

Le théorème de superposition s'applique et le potentiel d'une population dipolaire en un point éloigné est :

$$v = - p_u \partial^u (\frac{1}{r}) + p_{uv} \partial^u \partial^v (\frac{1}{r}) - p_{uvw} \partial^u \partial^v \partial^w (\frac{1}{r}) + \dots \quad (3.1,27)$$

$$\text{où : } p_u = \sum_i p_u^i = M_u, \quad \text{avec : } p_u^i = \mu_u^i \quad (3.1,28)$$

$$p_{uv} = \sum_i p_{uv}^i, \quad \text{avec : } p_{uv}^i = \frac{1}{2!} (\mu_u^i \rho_v^i + \mu_v^i \rho_u^i) \quad (3.1,29)$$

$$p_{uvw} = \sum_i p_{uvw}^i, \quad \text{avec } p_{uvw}^i = \frac{1}{3!} (\mu_u^i \rho_v^i \rho_w^i + \mu_v^i \rho_u^i \rho_w^i + \mu_w^i \rho_u^i \rho_v^i) \quad (3.1,30)$$

Les tenseurs p_u , p_{uv} , p_{uvw} , ... sont alors symétriques. On les appellera respectivement *tenseur dipolaire* (du 1er ordre), *quadrupolaire* (du 2^e ordre), *octupolaire* (du 3^e ordre), ...

Une molécule symétrique en configuration trans et, plus généralement, un ensemble de dipôles deux à deux opposés et symétriques par rapport à l'origine, ont un moment dipolaire total nul. Les composantes quadrupolaires de chacun de leurs dipôles sont égales et s'ajoutent. Les composantes octupolaires

sont deux à deux opposées et le moment octupolaire total est nul.

3.2-ENERGIE D'INSERTION DIPOLAIRE.

Le calcul, classique, est repris avec les notations tensorielles. Le potentiel dipolaire a pour expression :

$$v_d = - p_u \partial^u \left(\frac{1}{r} \right) = \frac{p_u r^u}{r^3} \quad (3.2,1), \text{ soit : } v_d = \frac{\vec{M} \cdot \vec{r}}{r^3} \quad (3.2,2)$$

Les composantes du champ sont :

$$E_u = - \partial_u v_d = - \frac{p_u}{r^3} + 3 (p_u r^u) \frac{r^u}{r^5} \quad (3.2,3)$$

Le carré du module du champ dipolaire est :

$$E_d^2 = E_u E^u = \frac{p_u p^u}{r^6} + 3 \frac{(p_u r^u)^2}{r^8}, \quad (3.2,4)$$

soit :

$$E^2 = \frac{M^2}{r^6} + 3 \frac{(\vec{M} \cdot \vec{r})^2}{r^8} \quad (3.2,5)$$

En tenant compte de la relation donnée en Annexe 7 :

$$\langle r_u r_v \rangle = \frac{r^2}{3} \delta_{uv},$$

la moyenne d'orientation est :

$$\langle E_d^2 \rangle = 2 \frac{p_u p^u}{r^6} = 2 \frac{M^2}{r^6} \quad (3.2,6)$$

et la moyenne d'espace :

$$E_d^2 = \int_{a_n}^{\infty} \langle E_d^2 \rangle r^2 dr = \frac{2}{3} \frac{p_u p^u}{a_n^3} = \frac{2}{3} \frac{M^2}{a_n^3} \quad (3.2,7)$$

L'énergie d'insertion dipolaire est finalement (résultat classique) :

$$(U' - U)_d = - \frac{\epsilon_0 - 1}{2 \epsilon_0 + 1} \frac{p_u p^u}{a_n^3} = - \frac{\epsilon_0 - 1}{2 \epsilon_0 + 1} \frac{M^2}{a_n^3} \quad (3.2,8)$$

3.3-ENERGIE D'INSERTION QUADRUPOLAIRE :

Le potentiel quadrupolaire a pour expression :

$$v_q = p_{uv} \partial^u \partial^v \left(\frac{1}{r} \right) = \frac{3}{r^5} p_{uv} r^u r^v - \frac{1}{r^3} p_{uv} \delta^{uv}, \quad (3.3,1)$$

soit :

$$v_q = \frac{3}{r^5} \sum_i (\vec{u}_i \cdot \vec{r})(\vec{\rho}_i \cdot \vec{r}) - \frac{1}{r^3} \sum_i \vec{u}_i \cdot \vec{\rho}_i \quad (3.3,2)$$

Les composantes du champ sont :

$$E_u = - \partial_u v_q = \frac{15}{r^7} p_{uv} r^u r^v r_u - \frac{6}{r^5} p_{uv} r^v - \frac{3}{r^5} p_{uv} \delta^{uv} r_u \quad (3.3,3)$$

Le carré du module du champ quadrupolaire est :

$$\begin{aligned} E_q^2 = E_u E^u &= \frac{9}{r^{10}} [r^2 (p_{uv} \delta^{uv})^2 - 6(p_{uv} \delta^{uv})(p_{uv} r^u r^v) \\ &+ \frac{5}{r^2} (p_{uv} r^u r^v)^2 + 4(p_{uv} r^v)(p^{uv} r_v)] \end{aligned} \quad (3.3,4)$$

Les moyennes d'orientation sont effectuées suivant les formules données en Annexe 7. Après réduction, on a :

$$\langle E_q^2 \rangle = \frac{6}{r^8} [3 p_{uv} p^{uv} - (p_{uv} \delta^{uv})^2] \quad (3.3,5)$$

et l'intégration de $r^2 \langle E_q^2 \rangle$, de a_n à l'infini, donne :

$$\overline{E_q^2} = \frac{6}{5 a_n^5} [3 p_{uv} p^{uv} - (p_{uv} \delta^{uv})^2] \quad (3.3,6)$$

L'énergie d'insertion quadrupolaire est, finalement :

$$(U' - U)_q = - \frac{3}{a_n^5} \frac{\epsilon_0 - 1}{3 \epsilon_0 + 2} [3 p_{uv} p^{uv} - (p_{uv} \delta^{uv})^2] \quad (3.3,7)$$

En ramenant le quadrupôle à ses axes principaux, cette énergie s'écrit :

$$(U' - U)_q = - \frac{6}{a_n^5} \frac{\epsilon_0 - 1}{3 \epsilon_0 + 2} [(p_1 + p_2 + p_3)^2 - 3(p_1 p_2 + p_2 p_3 + p_3 p_1)] \quad (3.3,8)$$

où p_1 , p_2 et p_3 sont les moments quadrupolaires principaux correspondant à la définition de p_{uv} donnée plus haut.

Si, de plus, on effectue la transformation définie par la relation (49) :

$$p'_1 = \frac{1}{3} (2 p_1 - p_2 - p_3) \quad (3.3,9)$$

et par les deux relations qui s'en déduisent par permutation circulaire, l'énergie s'écrit finalement :

$$(U' - U)_q = \frac{18}{a_n^5} \frac{\epsilon_0 - 1}{3 \epsilon_0 + 2} (p'_1 p'_2 + p'_2 p'_3 + p'_3 p'_1) \quad (3.3,10)$$

$$\text{avec : } p'_1 + p'_2 + p'_3 = 0 \quad (3.3,11)$$

3.4-ENERGIE D'INSERTION OCTUPOLAIRE.

Le potentiel octupolaire a pour expression :

$$\begin{aligned} v_\sigma = - p_{uvw} \partial^u \partial^v \partial^w \left(\frac{1}{r} \right) &= - \frac{3}{r^5} p_{uvw} r^u \delta^{vw} - \frac{3}{r^5} p_{uvw} r^v \delta^{uw} \\ &\quad - \frac{3}{r^5} p_{uvw} r^w \delta^{uv} + \frac{15}{r^7} p_{uvw} r^u r^v r^w \end{aligned} \quad (3.4,1)$$

soit :

$$v_\sigma = \frac{15}{2 r^7} \int_i (\vec{\mu}_i \cdot \vec{r})(\vec{\rho}_i \cdot \vec{r})^2 - \frac{3}{r^5} \int_i (\vec{\mu}_i \cdot \vec{\rho}_i)(\vec{\rho}_i \cdot \vec{r}) - \frac{3}{2 r^5} \int_i \rho_i^2 (\vec{\mu}_i \cdot \vec{r}) \quad (3.4,2)$$

Les composantes du champ sont :

$$E_u = - \partial_u v_\sigma = \frac{3}{r^7} \left[15 p_{uvw} r^v r^w + 15 (p_{uvw} r^u \delta^{vw}) r_u \right. \\ \left. - \frac{35}{r^2} (p_{uvw} r^u r^v r^w) r_u - 3 r^2 p_{uvw} \delta^{vw} \right] \quad (3.4,3)$$

Le carré du module du champ octupolaire est :

$$E_\sigma^2 = E_u E^u = \frac{9}{r^{14}} \left[225 p_{uvw} r^v r^w p^{uvw} r_v r_w - 390 p_{uvw} r^u \delta^{vw} p^{uvw} r_u r_v r_w \right. \\ + \frac{175}{r^2} p_{uvw} r^u r^v r^w p^{uvw} r_u r_v r_w + 135 r^2 p_{uvw} r^u \delta^{vw} p^{uvw} r_u \delta_{vw} \\ \left. - 90 r^2 p_{uvw} r^v r^w p^{uvw} \delta_{vw} + 9 r^4 p_{uvw} \delta^{vw} p^{uvw} \delta_{vw} \right] \quad (3.4,4)$$

On effectue les moyennes d'orientation suivant les formules données en Annexe 7. On trouve finalement :

$$\langle E_\sigma^2 \rangle = \frac{72}{r^{10}} \left[5 p_{uvw} p^{uvw} - 3 p_{uvw} \delta^{vw} p^{uvw} \delta_{vw} \right] \quad (3.4,5)$$

l'intégration de $\langle E_\sigma^2 \rangle r^2$, de a_n à l'infini, donnant :

$$\overline{E_\sigma^2} = \frac{72}{7 a_n^7} \left[5 p_{uvw} p^{uvw} - 3 p_{uvw} \delta^{vw} p^{uvw} \delta_{vw} \right] \quad (3.4,6)$$

L'énergie d'insertion octupolaire est :

$$(U' - U)_\sigma = - \frac{36}{a_n^7} \frac{\epsilon_0 - 1}{4 \epsilon_0 + 3} \left[5 p_{uvw} p^{uvw} - 3 p_{uvw} \delta^{vw} p^{uvw} \delta_{vw} \right]$$

(3.4,7)

Cette énergie d'insertion est nulle pour toute molécule symétrique en configuration trans et, plus généralement, pour tout ensemble de dipôles deux à deux opposés et symétriques par rapport à l'origine.

3.5-REDUCTION D'UNE POPULATION DIPOLAIRE EN EQUIVALENTS PONCTUELS.

Les calculs des paragraphes 3.2, 3.3 et 3.4 permettent de décrire, du point de vue du champ et de l'interaction avec l'environnement, une population dipolaire par une série d'éléments ponctuels : dipôle, quadrupôle, octupôle, etc... Le calcul n'est pratiquement intéressant que si les distances où l'on recherche l'effet sont grandes par rapport aux distances interdipolaires. C'est le cas d'application des modèles à cavité.

Nous montrons maintenant qu'en dehors de la réduction dipolaire, le calcul conduit à un résultat négligeable si la population sur laquelle il porte est nombreuse. Et ceci donne un argument décisif à la théorie de FRÖHLICH (42) dans laquelle l'auteur exprime la constante diélectrique en fonction du carré du moment total. Les termes quadrupolaire, octupolaire, ... n'interviennent pas.

En effet, à partir du quadrupôle, tous les termes de réduction font intervenir des corrélations entre les dipôles et leurs positions :

$$p_{uv} = \frac{1}{2} (\mu_u \rho_v + \mu_v \rho_u) \quad (3.5,1)$$

$$p_{uvw} = \frac{1}{6} (\mu_u \rho_v \rho_w + \mu_v \rho_u \rho_w + \mu_w \rho_u \rho_v) \quad (3.5,2)$$

.....

Or, dans une phase désordonnée, il n'y a aucune raison de penser que le moment d'une molécule soit corrélé à sa position. Dès que le nombre des dipôles est grand :

$$p_{uv} = \frac{n}{2} [\langle \mu_u \rho_v \rangle + \langle \mu_v \rho_u \rangle] = 0 \quad (3.5,3)$$

et il en est ainsi pour toutes les composantes d'ordre supérieur.

Le terme dipolaire, au contraire, fait intervenir les corrélations des dipôles entre eux et la moyenne de la quantité :

$$p_u p^u \quad (3.5,4)$$

n'a aucune raison de s'annuler.

Ces remarques confirment le bien-fondé de la recherche d'un développement de l'énergie d'interaction pour un modèle à 4 molécules et en assurent une convergence d'autant meilleure que le nombre des molécules sur lequel porte le modèle est plus grand. La convergence dans le cas de 4 dipôles est discutée dans le paragraphe suivant.

3.6-RESULTATS.

Les expressions ainsi établies pour $\overline{E_d^2}$, $\overline{E_q^2}$ et $\overline{E_o^2}$ et, par voie de conséquence, pour les énergies correspondantes, sont valables pour n'importe quelle configuration d'une population dipolaire confinée dans une cavité sphérique.

Afin d'illustrer le rôle joué par la contribution octupolaire, l'exemple de l'isomérisation de rotation paraît le plus probant. La différence d'énergie entre la forme gauche (g) et la forme trans (t) dans un solvant (s), par rapport à ce

qu'elle est dans le vide (v), est donnée par la formule de R.J. ABRAHAM et coll. (50) qui tient compte des corrections dipolaires et quadrupolaires dues au milieu :

$$\Delta E^S = \Delta E^V - \frac{kx}{1 - 2 \alpha x/a_1^3} + \frac{3 hx}{5 - x} \quad (3.6,1)$$

où $x = \frac{\epsilon_0 - 1}{2 \epsilon_0 + 1}$, $k = \frac{\mu^2}{a_1^3}$, α est la polarisabilité, a_1 le rayon de la cavité. $h = h_t - h_g$ où :

$$h_t = \frac{3}{a_1^5} \left[3 p_{uv} p^{uv} - (p_{uv} \delta^{uv})^2 \right]_t \quad (3.6,2)$$

et h_g l'expression équivalente pour la forme gauche.

Cette formule est encore vraie pour le liquide pur et donne, dans tous les cas, des résultats déjà très satisfaisants mais un peu trop élevés (51).

Comme la contribution dipolaire, la contribution octupolaire vient en différence puisque la forme trans ne possède pas d'octupôle dans le cas d'une molécule symétrique.

En définitive, la formule fondamentale pour l'étude de l'effet du milieu sur l'équilibre de rotation s'écrit, avec la correction octupolaire :

$$\Delta E^S = \Delta E^V - \frac{kx}{1 - 2 \alpha x/a_1^3} + \frac{3 hx}{5 - x} + \frac{3 lx}{7 - 2 x} \quad (3.6,3)$$

$$\text{où } l = \frac{36}{a_1^7} (5 p_{uvw} p^{uvw} - 3 p_{uvw} \delta^{vw} p^{uvw} \delta_{vw})_g \quad (3.6,4)$$

A titre d'exemple, la formule est appliquée dans les deux cas suivants :

	: 1-2 <i>dichloroéthane</i> :	: 1-2 <i>dibromoéthane</i> :
μ_{C-X}	2,03 D	1,48 D
C-X	1,78 Å	1,91 Å
C-C	1,49 Å	1,54 Å
Angle du dièdre de la forme gauche	70°	70°
ϵ_0	9,97	4,78
ΔE^V	1,15 kcal/mole	+ 1,75 kcal/mole
Terme dipolaire	- 2,461 kcal/mole	- 1,889 kcal/mole
Terme quadrupolaire	+ 1,527 kcal/mole	+ 1,221 kcal/mole
Terme octupolaire	- 0,523 kcal/mole	- 0,425 kcal/mole
ΔE^S	- 0,307 kcal/mole	0,657 kcal/mole
Barrière de potentiel	$\approx$ 3 kcal/mole	$\approx$ 3 kcal/mole

Sans correction octupolaire $\Delta E^S = + 0,216$ kcal/mole pour le 1-2 *dichloroéthane* et $\Delta E^S = 1,082$ kcal/mole pour le 1-2 *dibromoéthane*.

Ces valeurs semblent plus convenables et sont utilisées actuellement pour la détermination de nouveaux coefficients de couplage en R.M.N.

Sur d'autres problèmes résolus, l'importance de l'octupôle paraît pouvoir atteindre 20 % de la correction quadrupolaire (52).

Dans l'étude des corrélations dipolaires, par exemple dans celle du chloroforme, la correction octupolaire est de l'ordre de 10 % :

	: Log Z_c	: g	:
: Valeurs finales	: 10,475	: 1,027	:
: Sans correction octupolaire	: 10,349	: 1,048	:
: Sans corrections quadrupolaire ni octupolaire	: 10,178	: 1,079	:

Chapitre 4

T R A I T E M E N T D E L A P O L A R I S A B I L I T E D E S M O L E C U L E S

Ce chapitre groupe deux études. La première a pour objet le calcul de la polarisation d'un groupement de 4 molécules non polaires mais polarisables et, pour conséquence, la détermination du rayon de la cavité à 4 molécules. La seconde étude permet de préciser le calcul de l'énergie d'interaction des molécules en tenant compte de leurs polarisabilités.

1ère Partie : P O L A R I S A T I O N E L E C T R O N I - Q U E D ' U N E N S E M B L E D E 4 M O L E C U L E S E N S I T U A T I O N T E T R A E D R I Q U E .

4.1-DESCRIPTION DU SYSTEME ET MISE EN EQUATION.

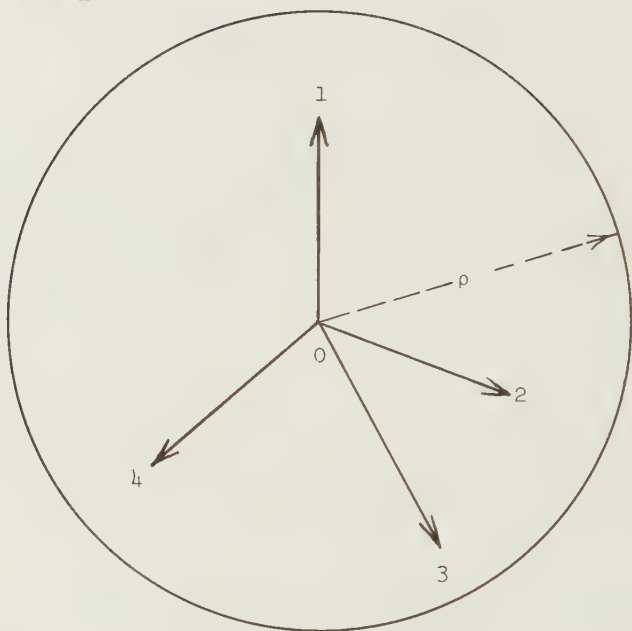
Soit un système de 4 molécules non polaires mais polarisables en situation tétraédrique et placées dans une cavité de rayon ρ , ménagée au sein du milieu traité comme un continu de constante diélectrique :

$$\epsilon = n_D^2 \quad (4.1,1)$$

On suppose le diélectrique soumis au champ $\vec{E}$, d'où l'existence, dans la cavité, du champ uniforme $\vec{C}$, tel que :

$$\vec{C} = \gamma \vec{E} \quad \text{avec} \quad \gamma = \frac{3}{2} \frac{\epsilon}{\epsilon + 1} \quad (4.1,2)$$

$$\epsilon = n^2$$



$$\epsilon = n^2$$

Figure 4.1

Le champ de réaction supposé le même à l'intérieur de toute la cavité est :

$$\vec{R} = g \vec{M} \quad (4.1,3)$$

$$\text{où : } \vec{M} = \sum_{j=1}^4 \vec{m}_j \quad \text{et : } g = \frac{2(\epsilon - 1)}{2\epsilon + 1} \frac{1}{\rho^3}$$

$$(4.1,4) \quad (4.1,5)$$

Chaque molécule se polarise sous l'effet des voisines, du champ de réaction et du champ de cavité. Ainsi, le moment acquis par chaque molécule est :

$$\vec{m}_i = \alpha \left\{ \sum_{j=1}^4 \Lambda_{ij} \vec{m}_j + g \sum_{j=1}^4 \vec{m}_j + \gamma \vec{E} \right\} \quad (4.1,6)$$

$$1 \leq i \leq 4$$

où α est la polarisabilité des molécules supposée isotrope et où Λ_{ij} est l'opérateur dyadique qui, appliqué au moment $\vec{m}_j$, donne le champ créé par ce moment au niveau de la i -ème molécule :

$$\vec{E}_{j \rightarrow i} = - \frac{\vec{m}_j}{r_{ij}^3} + 3 \frac{(\vec{m}_j \cdot \vec{r}_{ij}) \vec{r}_{ij}}{r_{ij}^5} = \Lambda_{ij} \vec{m}_j \quad (4.1,7)$$

On ajoute la convention que, quel que soit i :

$$\Lambda_{ii} = 0 \quad (4.1,8)$$

Cet opérateur a, en outre, les propriétés évidentes suivantes :

$$\Lambda_{ij} = \Lambda_{ji} \quad (4.1,9)$$

$$\text{et : } \vec{r}_k \Lambda_{ij} \vec{r}_\ell = \vec{r}_\ell \Lambda_{ij} \vec{r}_k \quad (4.1,10)$$

Le calcul des moments $\vec{m}_i$ compatibles entre eux peut alors s'effectuer par la résolution de l'équation :

$$\mathcal{L} \vec{M} = \alpha \gamma \vec{E} \quad (4.1,11)$$

où :

$$\vec{M} = \begin{pmatrix} \vec{m}_1 \\ \vec{m}_2 \\ \vec{m}_3 \\ \vec{m}_4 \end{pmatrix} \quad (4.1,12)$$

et :

$$\mathcal{L} = \mathcal{J} - \mathcal{K} \quad (4.1,13)$$

avec $\mathcal{J}$ tenseur unité et $\mathcal{K}$ tenseur symétrique de composantes :

$$K_{ij} = \alpha \Lambda_{ij} + \alpha g \quad (4.1,14)$$

La résolution directe d'une telle équation tensorielle aux valeurs propres est a priori difficile dans le cas général. Il existe des solutions particulières lorsque le système jouit de propriétés de symétrie remarquables. C'est le cas ici.

4.2-METHODE DE RESOLUTION (57)

Il n'existe pas de solution avec $\vec{m}_i$ colinéaire à $\vec{E}$. Mais le tenseur qui lie $\vec{M} = \sum_{j=1}^4 \vec{m}_j$ à $\vec{E}$ possède la symétrie sphérique.

Il est alors possible de l'évaluer en posant :

$$\vec{E} = \lambda \vec{r}_1 \quad (4.2,1)$$

La symétrie du système permet alors de poser a priori (Figure 4.2) :

$$\vec{m}_1 = a \vec{r}_1 \quad (4.2,2)$$

$$\vec{m}_2 = b \vec{r}_1 + c \vec{\rho}_2 \quad (4.2,3)$$

$$\vec{m}_3 = b \vec{r}_1 + c \vec{\rho}_3 \quad (4.2,4)$$

$$\vec{m}_4 = b \vec{r}_1 + c \vec{\rho}_4 \quad (4.2,5)$$

avec $\vec{\rho}_2$ dans le plan $\vec{r}_1, \vec{r}_2$ et tel que :

$$\vec{\rho}_2 \cdot \vec{r}_1 = 0 \quad (4.2,6)$$

$$|\vec{\rho}_2| = |\vec{r}_1| \quad (4.2,7)$$

les mêmes propriétés étant vérifiées par $\vec{\rho}_3$ et $\vec{\rho}_4$. Enfin :

$$\vec{\rho}_2 + \vec{\rho}_3 + \vec{\rho}_4 = 0 \quad (4.2,8)$$

$$\text{d'où :} \quad \vec{M} = (a + 3b) \vec{r}_1 \quad (4.2,9)$$

$\vec{r}_1, \vec{\rho}_2, \vec{\rho}_3$ et $\vec{\rho}_4$ sont définis par le champ extérieur et par la nature du système. a, b, c sont déterminés en formant les produits scalaires :

$$\vec{m}_1 \cdot \vec{r}_1$$

$$\vec{m}_2 \cdot \vec{r}_1$$

$$\vec{m}_2 \cdot \vec{\rho}_2$$

Le produit $\vec{m}_1 \cdot \vec{\rho}_2$ conduit à une identité et les autres produits conduisent à des équations compatibles.

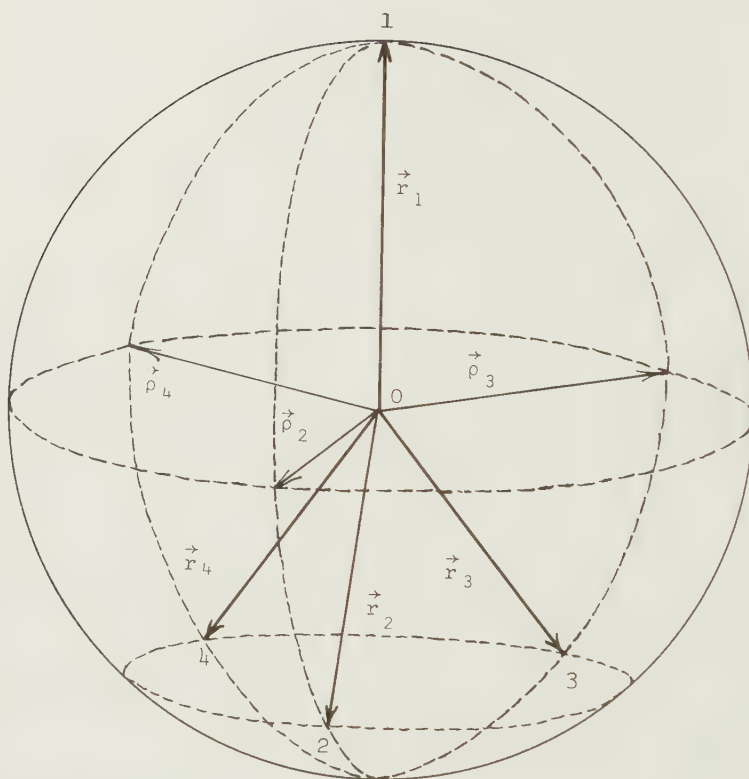


Figure 4.2

En posant $\frac{\alpha}{r^3} = x$; $g\alpha = y$; avec $r = |r_{ij}|$, $i \neq j$;
 a , b et c se trouvent déterminés par le système :

$$(1 - y)a - 3(x + y)b + 3\sqrt{2} x c - \alpha \gamma \lambda = 0 \quad (4.2,10)$$

$$(x + y)a - (2x - 3y + 1)b + \alpha \gamma \lambda = 0 \quad (4.2,11)$$

$$\sqrt{2} x a + (1 + \frac{7}{2} x)c = 0 \quad (4.2,12)$$

les solutions en sont :

$$a = \frac{(7x + 2) \alpha \gamma \lambda}{(1 - 4y)(x + 2) - 9x^2} \quad (4.2,13)$$

$$b = \frac{(2 - x) \alpha \gamma \lambda}{(1 - 4y)(x + 2) - 9x^2} \quad (4.2,14)$$

$$c = \frac{2\sqrt{2} x}{9x^2 - (1 - 4y)(x + 2)} \quad (4.2,15)$$

ce qui détermine complètement les moments des molécules en interaction.

4.3-CALCUL DE LA POLARISATION ET DETERMINATION DU RAYON DE CAVI- TE.

Le moment total des 4 molécules est :

$$\vec{M} = (a + 3b) \vec{r}_1 \quad (4.3,1)$$

soit :

$$\vec{M} = \frac{4 \alpha \gamma}{1 - 4 \gamma - \frac{9 x^2}{x + 2}} \vec{E} \quad (4.3,2)$$

La polarisation acquise par la sphère est, par définition :

$$\vec{P} = \frac{\vec{M}}{V} = \frac{\epsilon - 1}{4 \pi} \vec{E} \quad (4.3,3)$$

avec :

$$V = \frac{4}{3} \pi \rho^3 \quad (4.3,4)$$

En combinant ces relations, il vient finalement

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{1}{1 - \frac{9 x^2}{x + 2}} \frac{4 \alpha}{\rho^3} \quad (4.3,5)$$

Le calcul impose la condition :

$$\frac{\alpha}{r^3} < 0,531$$

qui est toujours très largement vérifiée (pour le chloroforme

$$\frac{\alpha}{r^3} = 0,07 \quad ; \quad \text{pour le benzonitrile : } 0,08)$$

La relation ainsi établie est compatible avec la relation de CLAUSIUS-MOSSOTTI valable pour ce milieu non polaire :

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4 \pi}{3} N \alpha \quad (4.3,6)$$

Le rapprochement des relations (4.3,5) et (4.3,6) donne le rayon ρ cherché :

$$\frac{4 \pi N \rho^3}{3} = \frac{4}{1 - \frac{9 x^2}{x + 2}} \quad (4.3,7)$$

Il est commode d'exprimer ce rayon en terme du rayon de la cavité de ONSAGER, à 1 molécule :

$$\frac{4 \pi N a_1^3}{3} = 1 \quad (4.3,8)$$

soit :

$$\left(\frac{\rho}{a_1}\right)^3 = \frac{4}{1 - \frac{9 x^2}{x + 2}} \quad (4.3,9)$$

$x = \frac{\alpha}{r^3}$, r = distance intermoléculaire moyenne.

Le terme $\frac{9 x^2}{x + 2}$ peut être considéré comme un terme correctif (2,3 % pour le chloroforme ; 2,9 % pour l'aniline), si bien que l'on a sensiblement :

$$\rho^3 = 4 a_1^3 \quad (4.3,10)$$

L'identification, possible, entre la relation établie et celle de CLAUSIUS-MOSSOTTI, prouve qu'un système de 4 molécules polaires, polarisables dans une cavité de rayon ρ , est équivalent à un système de 4 dipôles permanents noyés dans cette même cavité remplie d'un milieu de permittivité $\epsilon = n_D^2$.

Le Tableau 4.1 donne les valeurs approchées et exactes des rayons des cavités à 4 molécules. Il est remarquable de noter que, pour l'ensemble des corps étudiés, ces rayons sont très proches des distances intermoléculaires moyennes déterminées par le modèle de HERTZ (Annexe 4).

Rayon d'une cavité à 4 molécules

Formule exacte

20°C

TABLEAU 4.1

CORPS	$\frac{\alpha}{a_1^3}$	r_H	$x = \frac{\alpha}{r_H^3}$	$\epsilon = \frac{9 x^2}{x + 2}$	a_1	a_1'	a_1''
Unités		Å			Å	Å	Å
Chlorure de Méthylène	0,256	4,52	0,070	0,021	2,94	4,67	4,7
Furanne	0,254	4,66	0,072	0,023	3,05	4,84	4,8
Thiofène	0,309	4,95	0,080	0,028	3,15	5,00	5,0
Chlorobenzène	0,306	5,43	0,077	0,026	3,43	5,44	5,4
Bromobenzène	0,323	5,53	0,080	0,028	3,47	5,51	5,5
Aniline	0,336	5,29	0,082	0,029	3,31	5,25	5,2
Toluène	0,292	5,48	0,075	0,024	3,48	5,52	5,5
Chloroforme	0,268	4,91	0,072	0,023	3,17	5,03	5,0
Ether diéthyl	0,217	5,23	0,062	0,017	3,45	5,48	5,4
Pyridine	0,297	5,01	0,075	0,024	3,17	5,03	5,0
Acétone	0,221	4,73	0,061	0,016	3,08	4,89	4,8
Benzonitrile	0,309	5,50	0,075	0,024	3,43	5,44	5,4
Acétonitrile	0,213	4,27	0,057	0,014	2,75	4,37	4,3
Nitrométhane	0,231	4,35	0,060	0,016	2,77	4,40	4,4

$$a_1'^3 = 4 a_1^3$$

2ème Partie : E N E R G I E D'U N E N S E M B L E D E
M O L E C U L E S E N L' A B S E N C E D E C H A M P.

Afin d'établir l'expression de l'énergie d'un ensemble de molécules polaires et polarisables, il est nécessaire d'introduire un modèle pour la polarisabilité. Mais il est intéressant de noter que le résultat démontré ici est finalement indépendant du modèle choisi.

4.4-MODELE DE MOLECULE POLARISABLE (58).

Le modèle est constitué de 2 charges : $-q$ et $+q$, situées aux extrémités d'un vecteur $\vec{\xi}$. Leur énergie potentielle est posée égale à $\frac{1}{2} f \xi^2$ de telle sorte qu'en l'absence de champ extérieur, les deux charges coïncident ($\vec{\xi} = 0$) et le moment $q\vec{\xi}$ est nul. Dans un champ électrique $\vec{E}$, la molécule possède l'énergie totale :

$$u = - q\vec{\xi} \cdot \vec{E} + \frac{1}{2} f \xi^2 \quad (4.4,1)$$

dont le minimum :

$$du = - q\vec{E} \cdot d\vec{\xi} + f\vec{\xi} \cdot d\vec{\xi} = 0 \quad (4.4,2)$$

correspond à :

$$\vec{\xi}_E = \frac{q}{f} \vec{E} \quad (4.4,3)$$

et au moment induit :

$$q\vec{\xi}_E = \frac{q^2}{f} \vec{E} = \alpha \vec{E} \quad (4.4,4)$$

ce qui introduit une définition possible de la polarisabilité :

$$\alpha = \frac{q^2}{f} \quad (4.4,5)$$

et redonne l'expression classique de l'énergie de polarisation :

$$u = - \frac{1}{2} \frac{f E^2}{q^2} = - \frac{1}{2} \alpha E^2 \quad (4.4,6)$$

4.5-ENERGIE D'UNE POPULATION DE MOLECULES POLAIRES, POLARISABLES EN L'ABSENCE DE CHAMP EXTERIEUR (54).

Soit un échantillon de liquide polaire isotrope considéré comme formé de molécules identiques, polarisables et portant un dipôle permanent supposé ponctuel $\vec{\mu}$.

A l'aide du modèle précédent, le moment total de la i-ème molécule s'écrit :

$$\vec{m}_i = \vec{\mu}_i + q \vec{\xi}_i \quad (4.5,1)$$

et l'énergie d'un couple (i,j) :

$$u_{i,j} = \frac{\vec{m}_i \cdot \vec{m}_j}{r_{ij}^3} - 3 \frac{(\vec{m}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{m}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5} = \vec{m}_i \Lambda_{ij} \vec{m}_j \quad (4.5,2)$$

ce qui définit l'opérateur Λ_{ij} . On pose toujours la convention :

$$\Lambda_{ii} = 0 \quad (4.5,3)$$

L'énergie totale est :

$$U = \sum_{i,j} \vec{m}_i \Lambda_{ij} \vec{m}_j + \frac{1}{2} f \sum_i \xi_i^2 \quad (4.5,4)$$

$$= \sum_{i,j} \vec{m}_i \Lambda_{ij} \vec{m}_j + \frac{1}{2} \alpha \sum_i (\vec{m}_i - \vec{\mu}_i)^2 \quad (4.5,5)$$

Pour toute configuration donnée arbitrairement des moments permanents $\vec{\mu}_i$, le minimum de l'énergie exige :

$$dU = \sum_i \left[\sum_j \Lambda_{ij} \vec{m}_j + \frac{1}{\alpha} (\vec{m}_i - \vec{\mu}_i) \right] d\vec{m}_i = 0 \quad (4.5,6)$$

$$\text{soit : } \vec{m}_i = \vec{\mu}_i - \alpha \sum_j \Lambda_{ij} \vec{m}_j = \vec{\mu}_i + \alpha \vec{E}_i \quad (4.5,7)$$

$\vec{E}_i$ est le champ exercé sur la molécule i par l'ensemble des autres dipôles, tant permanents qu'induits.

A l'aide de la relation :

$$\sum_{(i,j)} \vec{m}_i \Lambda_{ij} \vec{m}_j = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \vec{m}_i \Lambda_{ij} \vec{m}_j \quad (4.5,8)$$

il vient, pour n'importe quelle configuration des μ_i :

$$U = - \frac{1}{2} \sum_i \vec{m}_i \cdot \vec{E}_i + \frac{1}{2} \sum_i (\vec{m}_i - \vec{\mu}_i) \cdot \vec{E}_i \quad (4.5,9)$$

$$\text{ou } U = - \frac{1}{2} \sum_i \vec{\mu}_i \cdot \vec{E}_i \quad (4.5,10)$$

Cette relation nous apparaît comme très importante. Néanmoins, sa mise en oeuvre numérique est longue car elle nécessite la connaissance des champs locaux qui implique elle-même la connaissance des moments totaux. La méthode de résolution est donc récurrente et suit le schéma donné par la Figure 4.3

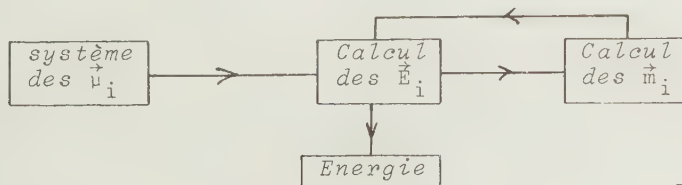


Figure 4.3

Nous n'emploierons pas cette méthode ici. Elle fera l'objet d'études ultérieures.

4.6-TRAITEMENT PRATIQUE DE LA POLARISABILITE. CALCUL PRELIMINAIRE.

Un traitement rigoureux de la polarisabilité, dans un modèle à 4 molécules, met donc en jeu des calculs importants. Mais il s'est avéré, dans un calcul effectué sur 2 molécules seulement, que le bénéfice, par rapport à la méthode qui est exposée maintenant, est minime. C'est donc cette dernière qui est d'abord mise en oeuvre.

Elle retourne au modèle de ONSAGER à une seule molécule polaire et polarisable par cavité et suppose la polarisabilité de la molécule, isotrope. Le calcul suivant montre qu'une molécule, de moment permanent $\vec{\mu}_g$, de polarisabilité α , placée dans une cavité sphérique, ménagée au sein d'un continu de constante diélectrique ϵ_0 , est, du point de vue de la polarisation créée à l'extérieur, équivalente à une molécule polaire non polarisable, de moment fictif $\vec{\mu}_f$, placée dans une cavité sphérique vide, au sein d'un continu de constante diélectrique fictive ϵ_f . Le calcul donne les valeurs de $\vec{\mu}_f$ et ϵ_f en fonction de $\vec{\mu}_g$, ϵ_0 et ϵ_∞ (car la formule de CLAUSIUS-MOSSOTTI est toujours supposée convenable pour représenter la polarisabilité moléculaire).

Un calcul préliminaire applique les formules générales données au début du Chapitre 3, relatives à l'intégration de l'équation de LAPLACE $\Delta V = 0$ dans le cas de la symétrie sphérique. Cette application porte sur le modèle d'un dipôle permanent $\vec{\mu}$ au centre d'une cavité sphérique de rayon a_1 remplie d'un continu de constante diélectrique ϵ_∞ (qui a pour objet la représentation de la polarisabilité de la molécule), et ménagée au sein d'un milieu de constante diélectrique ϵ_0 (Figure 4.4), (59)..

Par un raisonnement proche de celui de ONSAGER, le calcul relie ces grandeurs entre elles par l'évaluation de deux manières différentes de la polarisation du milieu.

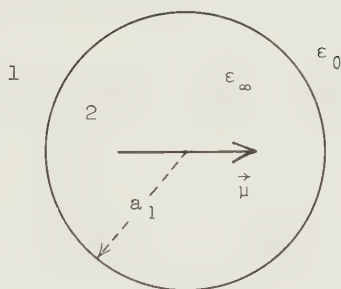


Figure 4.4

L'indice 1 est relatif à l'extérieur de la cavité, l'indice 2 à l'intérieur.

1°) Si l'on considère d'abord la cavité *sans dipôle* (mais remplie du continu de constante diélectrique ϵ_∞) et si l'on suppose qu'il existe à l'extérieur de la cavité, le champ électrique permanent $\vec{E}$, un calcul d'électrostatique classique montre que le champ est uniforme dans la cavité et vaut :

$$\vec{C} = \frac{3 \epsilon_0}{2 \epsilon_0 + \epsilon_\infty} \vec{E} \quad (4.6,1)$$

2°) En présence du dipôle, le champ interne au milieu de la cavité $\vec{F}$ est la résultante du champ $\vec{C}$ et d'un champ de réaction $\vec{R}$ colinéaire à $\vec{\mu}$. Dès lors, le couple exercé sur la molécule se réduit à celui dû au champ de cavité :

$$\Gamma = - \vec{\mu} \wedge \vec{C} = - \frac{3 \epsilon_0}{2 \epsilon_0 + \epsilon_\infty} E \mu \sin \theta \quad (4.6,2)$$

L'énergie potentielle de la molécule dans le champ $\vec{C}$ vaut :

$$W = \frac{\partial \Gamma}{\partial \theta} = - \frac{3 \epsilon_0}{2 \epsilon_0 + \epsilon_\infty} E \mu \cos \theta \quad (4.6,3)$$

et son moment moyen, dirigé suivant le champ, est au premier ordre :

$$\bar{\mu} = \frac{1}{2} \int_0^\pi \mu \cos \theta e^{-\frac{W}{kT}} \sin \theta d\theta = \frac{\epsilon_0}{2 \epsilon_0 + \epsilon_\infty} \frac{\mu^2 E}{kT} \quad (4.6,4)$$

Par définition des constantes diélectriques, la polarisation s'exprime à l'aide de la relation :

$$P = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{4\pi} E = N \bar{\mu} = \frac{\epsilon_0}{2 \epsilon_0 + \epsilon_\infty} \frac{N \mu^2}{kT} E \quad (4.6,5)$$

d'où :

$$\frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)(2 \epsilon_0 + \epsilon_\infty)}{\epsilon_0} = \frac{4\pi N \mu^2}{kT} \quad (4.6,6)$$

4.7-MODELES EQUIVALENTS A CELUI D'UNE MOLECULE POLAIRE ET POLARISABLE.

Nous nous proposons de montrer l'équivalence des trois modèles représentés sur la Figure 4.5 :

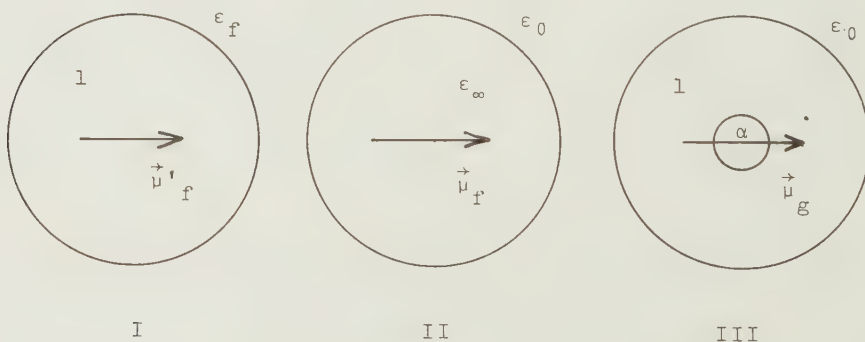


Figure 4.5

L'application de la formule (4.6,6) aux cas I et II donne :

$$\text{cas I : } \frac{(\varepsilon_f - 1)(2 \varepsilon_f + 1)}{\varepsilon_f} = \frac{4 \pi N \mu_f'^2}{kT} \quad (4.7,1)$$

$$\text{cas II : } \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)(2 \varepsilon_0 + \varepsilon_\infty)}{\varepsilon_0} = \frac{4 \pi N \mu_f^2}{kT} \quad (4.7,2)$$

Ces deux relations sont équivalentes si l'on prend par conventions :

$$\varepsilon_f = \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty} \quad (4.7,3) \quad \text{et} \quad \mu_f'^2 = \varepsilon_\infty \mu_f^2 \quad (4.7,4)$$

La relation, pour le cas III, est la relation classique de ONSAGER :

$$\text{cas III : } \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)(2 \varepsilon_0 + \varepsilon_\infty)}{\varepsilon_0(\varepsilon_0 + 2)} = \frac{4 \pi N \mu_g^2}{9 kT} \quad (4.7,5)$$

où μ_g est la valeur du moment dans le vide. On peut donc étendre aux trois relations la même équivalence en posant cette fois :

$$\mu_f^2 = \frac{(\varepsilon_\infty + 2)^2}{9} \mu_g^2 \quad (4.7,6)$$

et, en définitive, les trois cas sont identiques si l'on choisit :

$$\varepsilon_f = \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty} \quad \text{et} \quad \mu_f'^2 = \frac{\mu_f^2}{\varepsilon_\infty} = \frac{(\varepsilon_\infty + 2)^2}{9 \varepsilon_\infty} \mu_g^2$$

$$(4.7,7) \qquad (4.7,8)$$

Ces formules, rigoureuses dans le cadre de la théorie de ONSAGER mais approximatives du fait de cette théorie elle-même, permettent néanmoins d'alléger considérablement le traitement de la polarisabilité en statistique des molécules polaires et donnent des résultats déjà très satisfaisants.

4.8-APPLICATIONS.

1. Si l'on ne tient pas compte de la polarisabilité des molécules, ce qui représente une première approche du problème, et qui n'influe que secondairement sur la corrélation des dipôles permanents, la constante diélectrique ϵ_∞ est telle que :

$$\epsilon_\infty = 1 \quad (4.8,1)$$

et les trois modèles sont équivalents avec :

$$\mu_f'^2 = \mu_f^2 = \mu_g^2 \quad (4.8,2)$$

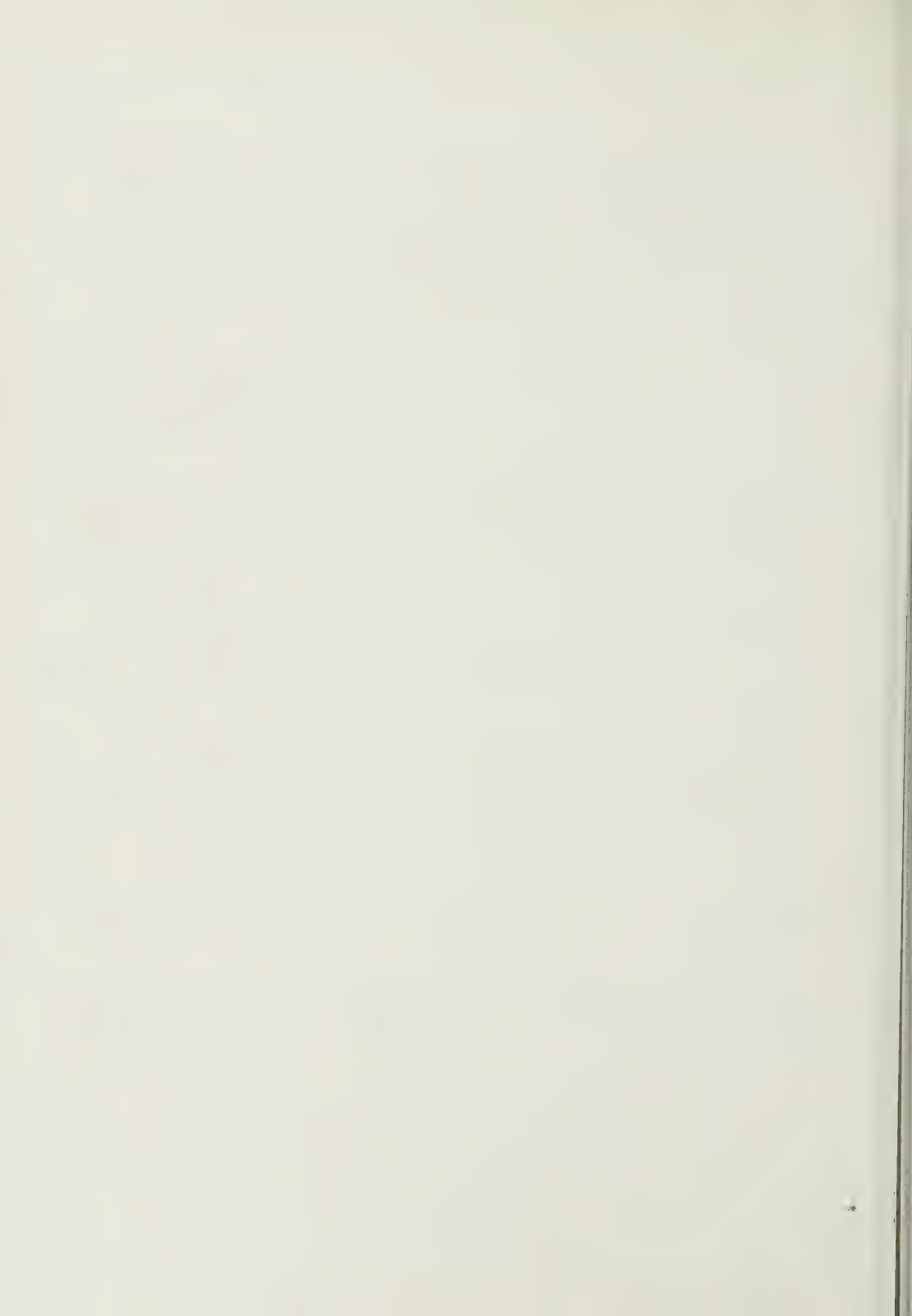
Dans ce cas, on doit attribuer à chaque corps la constante diélectrique :

$$\epsilon_f = \epsilon_0 - \epsilon_\infty \quad (4.8,3)$$

du fait de l'additivité des polarisations dipolaires et atomiques.

C'est avec cette valeur de ϵ qu'ont été calculés les coefficients de corrélation g sans tenir compte de la polarisabilité, pour estimer à travers eux l'influence de la polarisabilité.

2. En tenant compte de la polarisabilité, le modèle développé dans ce travail doit être appliqué avec les valeurs de ϵ_f et $\mu_f'^2$ déterminées par les formules (4.7,7) et (4.7,8). C'est ainsi qu'ont été calculés, avec des programmes mis au point pour des moments permanents, les grandeurs annoncées et, en particulier, les coefficients de corrélation g qui sont l'étape essentielle de la vérification de l'auto-cohérence de la théorie.



Chapitre 5

R E S U L T A T S C O N C E R N A N T L A C O R R E L A T I O N D E S M O L E C U L E S

et

L A D E T E R M I N A T I O N D E S G R A N D E U R S T H E R M O D Y N A M I Q U E S

Ce Chapitre comprend l'exposé et la discussion des résultats concernant :

- le facteur de corrélation dipolaire g : 5.1 , 5.2 ;
- le facteur de corrélation au second ordre h : 5.3 ;
- les énergies d'interaction, d'insertion et de tension superficielle : 5.4 ;
- les énergies libres, les entropies, les chaleurs spécifiques : 5.5.

5.1-LE FACTEUR DE CORRELATION DIPOLAIRE g

a. Le Tableau 5.1,1 donne les valeurs trouvées pour le facteur de corrélation dipolaire g , sans tenir compte de la polarisabilité et en en tenant compte. Nous donnons, pour mémoire, les valeurs du facteur g , calculées par la formule de ONSAGER-KIRKWOOD (34) :

$$\frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)(2\epsilon_0 + \epsilon_\infty)}{\epsilon_0(\epsilon_\infty + 2)^2} = \frac{4\pi N g \mu_g^2}{9 kT} \quad (5.1,1)$$

où μ_g^2 est le carré du moment dans le vide.

En tenant compte de la polarisabilité, nous avons formé le rapport :

$$\frac{g_{\text{calculé}}}{g_{0.-\text{Kirk.}}} = A \quad (5.1,2)$$

qui est également formé en théorie de l'anisotropie.

Les figures 5.1,2 et 5.1,3 donnent respectivement les facteurs g de la formule de ONSAGER-KIRKWOOD et ceux calculés dans cette théorie en fonction de $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$. Les figures 5.1,4 et 5.1,5 donnent les corrélations du facteur g calculé en fonction de μ et de $\frac{\mu^2}{a_1^3}$ qui est proportionnel au moment moyen par unité de volume.

g calculé :

CORPS	g de la formule de ONSAGER - KIRKWOOD	sans tenir compte de la polari- sabilité	en tenant compte de la polari- sabilité	$\frac{g_{calculé}}{g_{0.-Kirk.}}$
Toluène	0,908	0,988	0,997	1,098
Thiofène	0,803	0,984	1,001	1,247
Furanne	1,220	0,996	1,006	0,825
Chloroforme	1,459	1,034	1,026	0,703
Ether	1,561	1,035	1,029	0,659
Bromobenzène	0,647	1,064	1,044	1,614
Aniline	0,950	1,072	1,050	1,105
Chlorobenzène	0,748	1,074	1,051	1,405
Chlorure de Méthylène	1,162	1,163	1,118	0,962
Pyridine	0,920	1,231	1,178	1,280
Acétone	1,145	1,466	1,401	1,224
Benzonitrile	0,668	1,572	1,493	2,235
Nitrométhane	1,035	1,741	1,666	0,839
Acétonitrile	0,807	1,899	1,842	2,283

TABLEAU 5.1,1

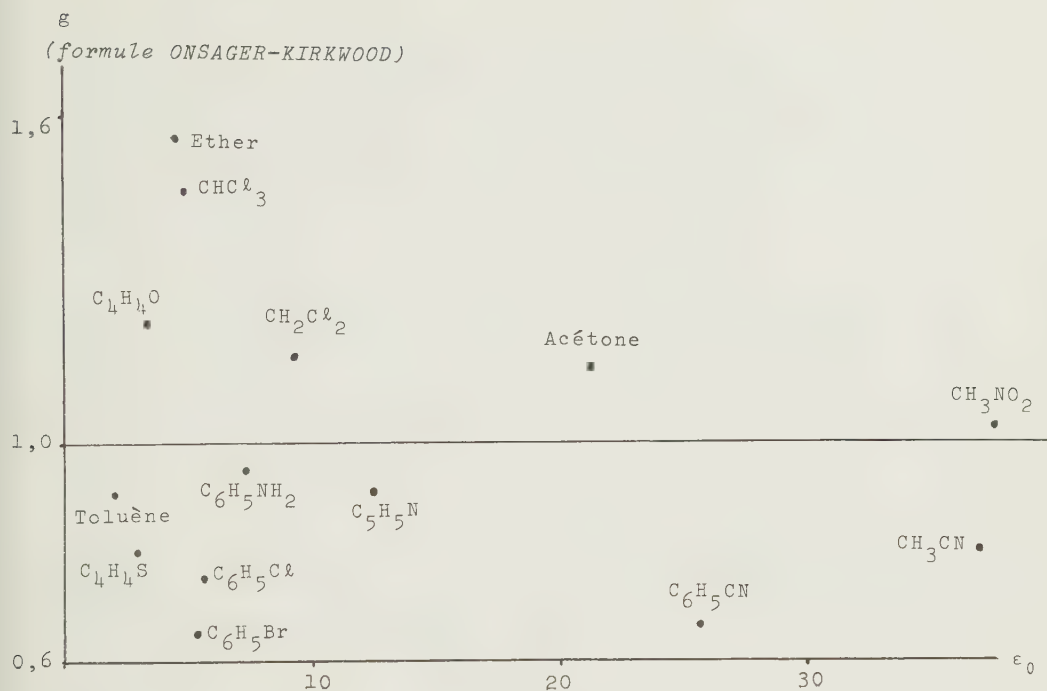


Figure 5.1,2

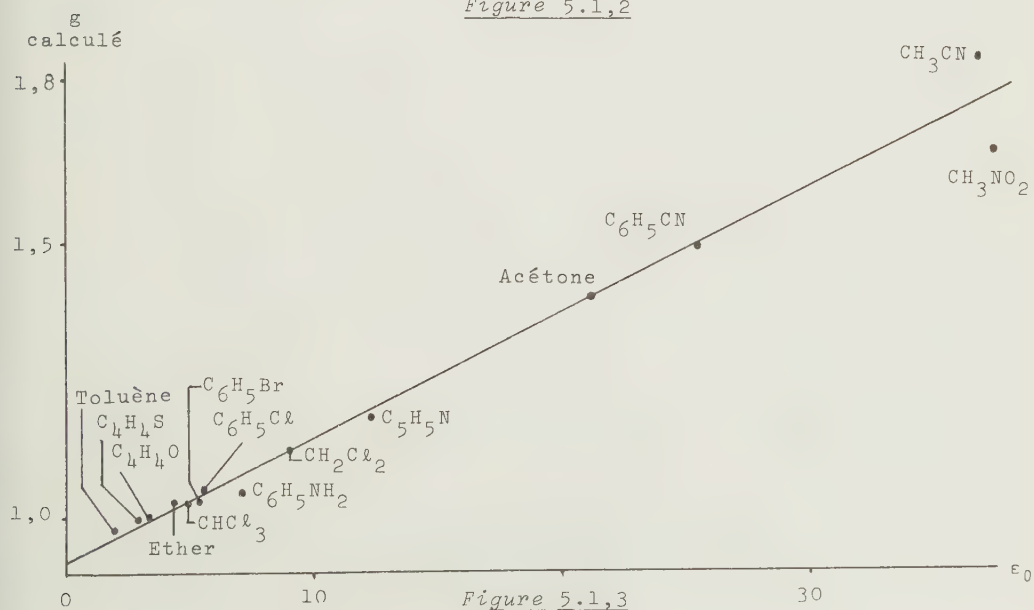


Figure 5.1,3

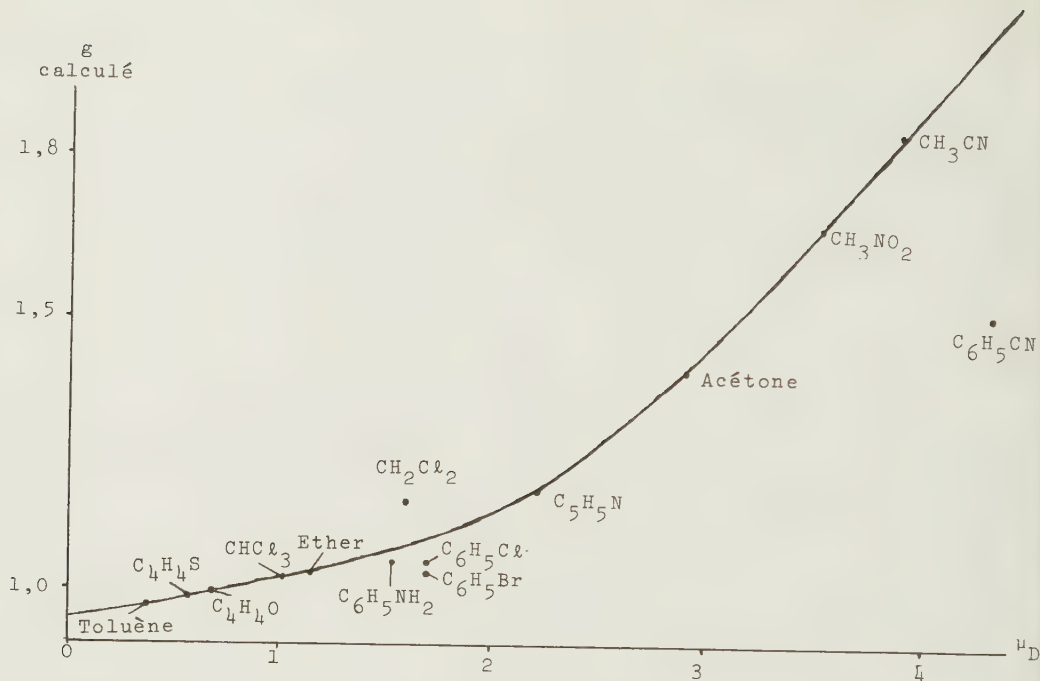


Figure 5.1.4

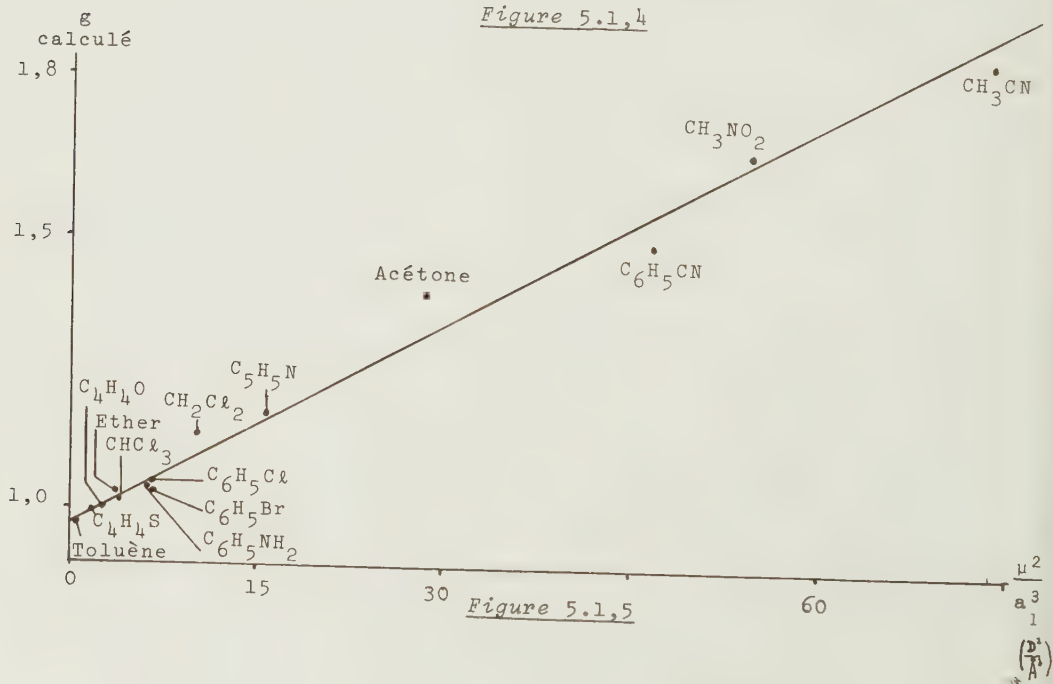


Figure 5.1.5

b. *Discussion.* La polarisabilité des molécules diminue le facteur de corrélation des dipôles si celui-ci est supérieur à 1, il l'augmente s'il est inférieur à 1. Dans les deux cas, elle le rapproche de sa valeur en l'absence de corrélation. Cet effet d'écran est en accord avec la diminution des forces d'interaction de KEESOM lorsque les dipôles sont considérés comme baignés dans un milieu d'indice n.

Les valeurs calculées sont notablement différentes de celles données par la formule de ONSAGER-KIRKWOOD. Elles sont, par contre, comparables aux valeurs déduites de l'application des formules de J. BARRIOL (60) d'une part, et de A. WEISBECKER (61) d'autre part, concernant l'anisotropie des molécules. Ces auteurs calculent le coefficient A d'anisotropie qui s'identifie au rapport : $\frac{g_{\text{interactions}}}{g_{\text{O.-Kirkwood}}}$

d'où le calcul du facteur de corrélation dipolaire $g_{\text{interactions}}$, celui que nous évaluons par notre calcul. Cette interprétation permet une bonne description des phénomènes en dilution et est donc un point d'accord avec l'expérience :

:	:	:	:
:	g	expérience	notre calcul
:	:	:	:
:	Chloroforme	1,0	1,026
:	:	:	:
:	Acétone	1,5	1,401
:	:	:	:
:	Nitrométhane	1,6	1,666
:	:	:	:
:	Acétonitrile	1,6	1,842
:	:	:	:

L'expérience donne, à l'heure actuelle, un chiffre après la virgule. Il est très malaisé d'estimer l'erreur de notre calcul.

Ce résultat reste à être interprété dans son détail mais il n'est pas étonnant *a priori* qu'un modèle, intégrant les interactions dipolaires de molécules prenant toutes les

orientations les unes par rapport aux autres et calculées sur des distances moyennes déterminées par des critères thermodynamiques, rejoigne un modèle du type de celui de ONSAGER mais à cavité ellipsoïdale, lorsque la molécule est anisotrope du point de vue électrique.

Dans la mesure où ces interprétations du facteur g de KIRKWOOD se complètent, il est possible d'interpréter nos résultats en terme d'anisotropie. Nous retrouvons ainsi les résultats classiques du sens de cette anisotropie pour les corps déjà étudiés par voie diélectrique :

chloroforme, éther : anisotropies du type *galette* ($\xi > 0$)
aniline, benzonitrile, nitrométhane, acétonitrile :
 anisotropies du type *cigare* ($\xi < 0$)

et nous prévoyons :

pour le furanne et le chlorure de méthylène, de faibles anisotropies de type galette ;

et pour le *toluène* et le *thiofène*, de faibles anisotropies du type *cigare*.

Il nous a paru enfin intéressant de matérialiser, par les graphiques 5.1,3, 5.1,4 et 5.1,5, la croissance du facteur g calculé par notre méthode avec la constante diélectrique, le moment dipolaire et le rapport $\frac{\mu^2}{a_1^3}$. Comme il est

habituellement observé, le benzonitrile n'a pas un comportement diélectrique classique. Enfin, les corrélations entre le facteur g , calculé par cette méthode, et ces grandeurs diélectriques, sont très convenablement mises en évidence sur des corps peu ou moyennement polaires mais ne peuvent être extrapolés sans précaution aux corps très polaires (*acétonitrile*, *nitrométhane*). Pour ces corps, il apparaît vraisemblable qu'une analyse plus complète du champ local doit être faite.

c. Autocohérence du modèle. La formule de ONSAGER-KIRKWOOD permet de calculer un facteur g à partir de la constante diélectrique. Ce facteur dépend de l'anisotropie des molécules et des interactions dipolaires.

Inversement, la méthode proposée permet le calcul direct d'un facteur de corrélation dipolaire en fonction de la constante diélectrique.

Son remplacement dans la formule de ONSAGER-KIRKWOOD appliquée à un corps aux molécules isotropes du point de vue électrique et la résolution en ϵ de l'équation formée, constitue, si l'on retrouve la valeur expérimentale, une vérification de l'autocohérence du modèle.

Ainsi, cette autocohérence a été approximativement vérifiée sur le toluène, l'aniline et le chlorure de méthylène dont les molécules sont approximativement isotropes. On retrouve, au plus à 10 % près, la constante dont on était parti.

L'autocohérence du modèle peut aussi être établie pour les corps dont on connaît la correction d'anisotropie. Elle est parfaitement vérifiée pour le chloroforme, l'acétone, le nitrométhane. Elle l'est approximativement pour le benzonitrile. Elle ne l'est pas pour l'acétonitrile, corps pour lequel on ne retrouve pas une valeur convenable de la constante diélectrique. Pour un tel corps, il est possible que le choix de la distance intermoléculaire moyenne doive être fait d'une manière différente.

5.2-ETUDE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DU FACTEUR DE CORRELATION DIPOLAIRE g .

Cette étude a été faite pour le chloroforme (Tableau 5.2,1 et Graphique 5.2,2) et pour l'acétone (Tableau 5.2,3 et Graphique 5.2,4).

Le cas du chloroforme ne permet pas de conclure dans la mesure où le facteur g ne varie que très peu autour de la valeur 1,0265, entre -20°C et 40°C . Ces cas n'écartent pas une décroissance possible de g avec la température, dans le cas de liquides très peu polaires.

Le cas de l'acétone, corps plus polaire, met en évidence une croissance de type asymptotique de g avec la température. C'est un résultat qu'il est difficile de prévoir analytiquement.

CHLOROFORME

$t(^{\circ}\text{C})$	$T(^{\circ}\text{K})$	g	$\langle M^4 \rangle$	g	$\langle M^4 \rangle$
- 20	253	1,0366	25,509	1,0280	25,149
- 10	263	1,0351	25,444	1,0270	25,106
0	273	1,0328	25,342	1,0255	25,045
10	283	1,0334	25,370	1,0262	25,070
20	293	1,0338	25,387	1,0265	25,084
30	303	1,0346	25,422	1,0272	25,115
40	313	1,0349	25,432	1,0275	25,128
sans tenir compte de la polarisabi- lité			en tenant compte de la polarisabilité		

TABLEAU 5.2,1

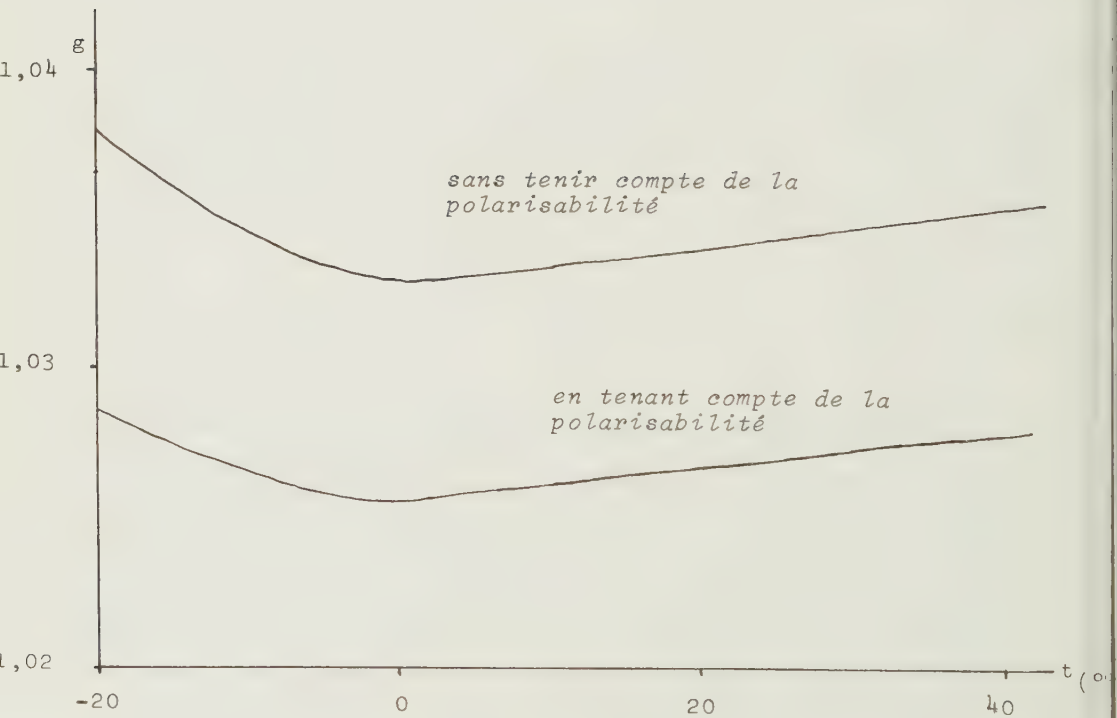


Figure 5.2,2

ACETONE

$t(^{\circ}\text{C})$	$T(^{\circ}\text{K})$	g	$\langle M^4 \rangle$	g	$\langle M^4 \rangle$
- 80	193	1,3732	36,881	1,3382	35,790
- 60	213	1,4022	38,223	1,3592	36,763
- 40	233	1,4254	39,322	1,3747	37,496
- 20	253	1,4394	39,965	1,3870	38,060
0	273	1,4540	40,670	1,3961	38,500
20	293	1,4636	41,143	1,4010	38,742
40	313	1,4690	41,420	1,4026	38,840
		sans tenir compte de la polarisabi- lité		en tenant compte de la polarisabilité	

TABLEAU 5.2,3

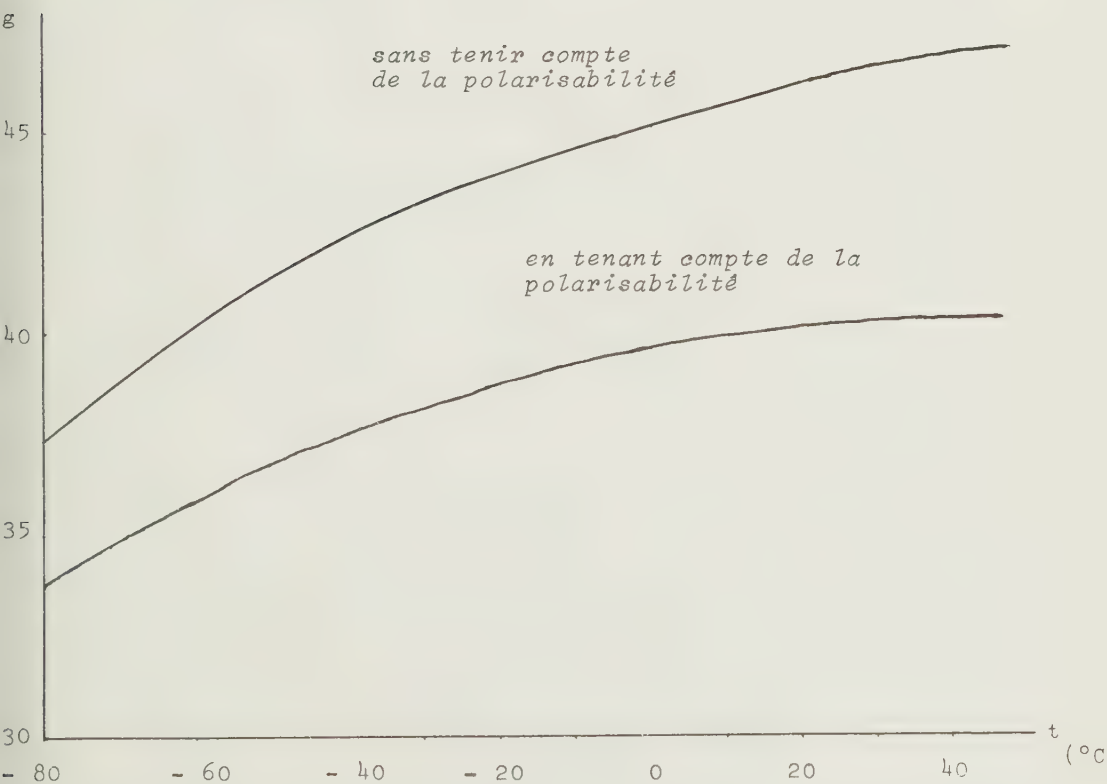


Figure 5.2,4

5.3-LE FACTEUR DE CORRELATION AU SECOND ORDRE h.

Les résultats sont donnés à 20°C et en tenant compte de la polarisabilité, par le Tableau 5.3,1.

La valeur du coefficient h est à situer par rapport à la valeur $h = 1,5$ qu'il a, s'il n'y a pas de corrélation, en vertu de la formule (2.2,7) appliquée au cas de 4 molécules.

CORPS	g	$\langle M^4 \rangle$	h	$\frac{2}{3} (h+1-2 g)$
Toluène	0,997	24,0026	1,500	0,337
Thiofène	1,001	24,0601	1,504	0,335
Furanne	1,006	24,2620	1,516	0,336
Chloroforme	1,026	25,0905	1,568	0,344
Ether	1,029	25,2165	1,576	0,345
Bromobenzène	1,044	25,6918	1,606	0,345
Aniline	1,050	25,9866	1,624	0,349
Chlorobenzène	1,051	26,0092	1,626	0,349
Chlorure de méthylène	1,118	28,6991	1,794	0,372
Pyridine	1,178	30,7055	1,919	0,375
Acétone	1,401	38,7319	2,421	0,413
Benzonitrile	1,493	41,4577	2,591	0,403
Nitrométhane	1,666	48,9249	3,058	0,484
Acétonitrile	1,842	56,7865	3,549	0,577

TABLEAU 5.3,1

La définition du coefficient h est ici $\frac{\langle M^4 \rangle}{16}$, son interprétation est, d'après (2.2,6), telle que :

$$\frac{2}{3} (h + 1 - 2g) = \langle \cos^2 \gamma \rangle + 5 \langle \cos \gamma \cos \gamma' \rangle$$

où $\gamma \neq \gamma'$. Ce coefficient ne permet donc pas, seul, le partage du terme de paire $\langle \cos^2 \gamma \rangle$, du terme de triplets $\langle \cos \gamma \cos \gamma' \rangle$. On peut néanmoins affirmer que le coefficient h est plus sensible que le coefficient g aux interactions dipolaires et qu'associé à ce coefficient, il devrait permettre de mieux rendre compte de ces interactions, mais sa détermination expérimentale reste très délicate.

5.4-ENERGIE POTENTIELLE MOYENNE D'INTERACTION ET ENERGIE DE KEESOM-DEBYE DE TENSION SUPERFICIELLE.

a. L'énergie potentielle moyenne d'interaction des 4 dipôles dans la cavité est calculée en unité $\frac{\mu^2}{r^3}$. Si l'on ne tient pas compte de la polarisabilité, elle vaut :

$$\bar{U}_1 = - 0,73 \frac{\mu^2}{r^3} = - 92,27 \text{ cal/mole pour le chloroforme}$$

$$\bar{U}_1 = - 2,85 \frac{\mu^2}{r^3} = - 32,62 \text{ cal/mole pour l'acétone}$$

Ces nombres sont à comparer à l'énergie de la configuration la plus stable :

$$W = - 5 \frac{\mu^2}{r^3}$$

qui n'est que peu modifiée par l'insertion du fait que son moment total est nul. On constate bien que pour le corps le plus polaire, l'énergie moyenne est plus proche de celle de la configuration la plus stable.

Si l'on tient compte de la polarisabilité, ces valeurs deviennent respectivement :

$$\bar{U}_1 = - 0,66 \frac{\mu^2}{r^3} = - 74,14 \text{ cal/mole pour le chloroforme}$$

$$\bar{U}_1 = - 2,75 \frac{\mu^2}{r^3} = - 28,10 \text{ cal/mole pour l'acétone}$$

Elles diminuent en valeur absolue.

b. L'énergie $\bar{U}_1$ correspond à l'énergie moyenne de 6 liaisons dipôle-dipôle.

L'énergie moyenne d'une liaison dipôle-dipôle vaut, dans le chloroforme : $- 0,11 \frac{\mu^2}{r^3} = - 12,36 \text{ cal/mole.liaison.}$

Elle peut éventuellement être comparée à l'énergie de paire pour une configuration antiparallèle : $- 0,47 \frac{\mu^2}{r^3}$ et à celle d'une configuration parallèle : $0,47 \frac{\mu^2}{r^3}$. Elle est située entre les deux.

L'énergie moyenne d'une liaison dipôle-dipôle vaut, dans l'acétone : $- 0,46 \frac{\mu^2}{r^3} = - 468,33 \text{ cal/mole.liaison.}$ Ce

nombre peut être comparé à l'énergie d'une paire antiparallèle : $- 0,54 \frac{\mu^2}{r^3}$. L'énergie d'une paire parallèle est $0,54 \frac{\mu^2}{r^3}$. Pour l'acétone, l'énergie moyenne de liaison se rapproche davantage de l'énergie d'une configuration antiparallèle.

c. La partie de KEESOM de l'énergie de tension superficielle est donnée dans le cadre de ce modèle, par la relation :

$$A = - \frac{1}{2 S_4} f_{12} = - \frac{1}{8 \pi a_4^2} f_{12} \quad (5.4,1)$$

où :

$$f_{12} = - kT \log < e^{-\beta(U' - U)} >_1 \quad (5.4,2)$$

Le calcul ne peut être que très approché, étant données les dimensions de la cavité (2.5). Les résultats sont consignés dans le Tableau suivant :

	: partie de KEESOM + DEBYE : : de la tension superfi- : : cielle : :		: tension superfi- : : cielle expéri- : : mentale : :	
	: modèle à : : 1 molécule :	: modèle à : : 4 molécules :	: dynes/cm : :	
: Chloroforme :	0,55	0,66	27,14	
: Acétone :	5,90	6,10	23,70	

Le calcul est d'autant meilleur que le corps est plus polaire. Les résultats trouvés sont en accord avec les proportions de la contribution de KEESOM-DEBYE données pour des corps comparables (62).

5.5-ENERGIE LIBRE, ENTROPIE, CHALEUR SPECIFIQUE.

Les formules, pour le Tableau suivant, sont :

1°) *Energie d'un dipôle dans une cavité de ONSAGER :*

$$-\frac{1}{2} \epsilon \mu^2 = -\frac{\epsilon_0 - 1}{2 \epsilon_0 + 1} \frac{\mu^2}{a_1^3} \quad (5.5,1)$$

2°) *Energie potentielle moyenne d'interaction des 4 dipôles :*

$$\langle W_4 \rangle = \frac{\int W_4 e^{-\beta [U_1 - (U - U')]} d\tau}{\int e^{-\beta [U_1 - (U - U')]} d\tau}$$

rapportée à 1 molécule : $\frac{1}{4} \langle W_4 \rangle$

Energie d'une liaison : $\frac{1}{6} \langle W_4 \rangle$

$$\begin{aligned} 3^\circ) \quad \text{Log } Z_c &= \frac{N}{n} (\text{Log } Z_1 + \frac{1}{2} \text{Log } z) \\ &= \frac{N}{n} \text{Log } Z_1 \quad \text{terme d'interaction} \\ &+ \frac{N}{2n} \text{Log } z \quad \text{terme d'insertion} \end{aligned}$$

$$\text{D'où : } F_c = -kT \text{Log } Z_c, \quad S_c = -\frac{\partial F_c}{\partial T}, \quad U_c = F_c + TS_c,$$

$$c_v = \left(\frac{\partial U_c}{\partial T} \right)_v$$

(à 20°C)

		Unité	Chloroforme	Acétone
Energie d'insertion				
Cavité de ONSAGER $\frac{1}{2}$ gm ²		cal/mole	- 208,7	- 2427
Energie potentielle moyenne				
Interaction de 4 dipôles		cal/mole	- 74,14	- 2810
Energie rapportée à				
molécule		cal/mole	- 18,54	- 702,50
Energie moyenne de liaison				
dipôle-dipôle		cal/mole	- 12,56	- 468,33
Energie libre	interaction		- 1552	- 3127
	insertion	cal/mole	- 271,7	- 4485
	translation	K	- 5254	- 4991
	rotation		- 6027	- 5338
Entropie	interaction		0,50	1,1
	insertion	cal/mole	5,17	7,4
	translation	K	20,91	20,01
	rotation		23,55	21,20
Energie interne	interaction		- 37	- 456
	insertion		- 108	- 1042
	translation	cal/mole	$\frac{3}{2}$ RT=873,14	$\frac{3}{2}$ RT
	rotation		$\frac{3}{2}$ RT	RT = 580
Chaleur spécifique	configuration		9,99=5,02 R	12,85= 6,49 R
	translation	cal/mole	2,98=1,5 R	2,98= 1,5 R
	rotation	K	2,98=1,5 R	1,98= 1 R
totale			15,95=8,02 R	17,81= 8,99 R
expérimentale (C _p)			27,4=13,8 R	29,85=15 R

Discussion :

Le tableau précédent donne la part configurationnelle - KEESOM et DEBYE - des grandeurs thermodynamiques calculées pour le chloroforme et pour l'acétone.

Les grandeurs de translation et de rotation sont seulement données à titre de comparaison et ne sont calculées que dans le modèle très simplifié du paragraphe 1.3,a (hypothèses du gaz). L'évaluation complète de ces termes en phase condensée s'écarterait de l'objet de cette étude.

L'énergie libre est obtenue par un calcul direct fait à l'aide du modèle. Ce calcul a été opéré à différentes températures autour de 20°C, en tenant compte des variations de densité et d'indice. Une première dérivation a permis d'obtenir l'entropie et l'énergie interne et une seconde, les chaleurs spécifiques à volume constant. Pour ces corps, elles diffèrent peu des chaleurs spécifiques à pression constante dont on connaît les valeurs expérimentales.

Finalement, nous trouvons que les énergies d'interaction dipolaires participent pour 35 % pour le chloroforme et pour 40 % pour l'acétone, à la chaleur spécifique. Ces nombres paraissent vraisemblables. Le reste doit être expliqué d'une part par les translations, rotations et vibrations des molécules et, d'autre part, par le désordre moléculaire.

Chapitre 6

A P P L I C A T I O N D E L A M E T H O D E

D E L A F O N C T I O N D E G R A N D E P A R T I T I O N

A L A T H E O R I E D U L I Q U I D E P O L A I R E

N O N A S S O C I E

6.1-THEORIE GENERALE POUR LE LIQUIDE PUR.

La fonction de grande partition a pour expression de définition :

$$\Xi = \sum_N \sum_i \exp[-\beta(E_i(N) - N\mu)] \quad (6.1,1)$$

où i indice les niveaux d'énergie, N est le nombre, variable, des molécules du système, μ le potentiel chimique, E_i est l'énergie du système dans le niveau i . Cette énergie est elle-même fonction du nombre de molécules.

Posons $e^{\beta\mu} = \lambda$. La fonction de grande partition dans le cas d'un liquide s'écrit :

$$\Xi = \sum_N \lambda^N Z(N) \quad (6.1,2)$$

où $Z(N)$ est la fonction de partition ordinaire à N molécules, dont l'expression doit être prise sous forme intégrale :

$$Z(N) = \iiint e^{-\beta E(N)} dp_N dq_N \quad (6.1,3)$$

Nous séparons, dans l'énergie $E(N)$, la partie cinétique de la partie configurationnelle, si bien que la fonction de partition se sépare suivant :

$$Z = Z_p(N) \cdot Z_q(N) \quad (6.1,4)$$

L'énergie cinétique est proportionnelle au nombre de molécules :

$$Z_p(N) = a^N(T) \quad (6.1,5)$$

par définition de $a(T)$, qu'on peut estimer dans le cadre de modèles simplifiés (64).

Finalement :

$$\Xi = \sum_N (\lambda a)^N Z_q(N) \quad (6.1,6)$$

où :

$$Z_q(N) = \int e^{-\beta\Phi(N)} dq_N \quad (6.1,7)$$

qui est la fonction de partition de configuration.

6.2-APPLICATION AUX MODELES A CAVITE.

L'énergie totale du système est la somme de l'énergie du contenu de la cavité (Φ_1), de l'extérieur (Φ_2) et de l'interaction des deux (Φ_{12}) (11) :

$$\Phi(N) = \Phi_1 + \Phi_{12} + \Phi_2 \quad (6.2,1)$$

Soient g_1 et g_2 respectivement les nombres de configuration de même énergie de l'intérieur, lorsqu'il contient N_1 molécules, et de l'extérieur, lorsqu'il en comprend N_2 .

L'expression de la fonction de grande partition devient :

$$\Xi = \sum_{N_1, N_2} g_1 g_2 (\lambda a)^{N_1 + N_2} \int \int e^{-\beta\Phi(N)} dq_1 dq_2 \quad (6.2,2)$$

En définissant (11) l'énergie moyenne d'interaction de l'intérieur de la cavité dans une configuration donnée et pour un contenu donné, avec l'extérieur pour lequel on considère toutes les configurations et toutes les compositions, soit $\bar{\Phi}_{12}$, il vient :

$$\exp(-\beta\bar{\Phi}_{12}) \sum_{N_2} g_2(\lambda a)^{N_2} \int e^{-\beta\Phi_2} dq_2 = \sum_{N_2} g_2(\lambda a)^{N_2} \int e^{-\beta\Phi_{12}-\beta\Phi_2} dq_2 \quad (6.2,3)$$

$\bar{\Phi}_{12}$ dépend du taux d'occupation moyen de l'extérieur qui doit être le même que celui du système tout entier, θ .

Cette définition permet le partage de la fonction de grande partition :

$$\Xi = \sum_{N_1} g_1(\lambda a)^{N_1} \int e^{-\beta(\Phi_1 + \bar{\Phi}_{12})} dq_1 \sum_{N_2} g_2(\lambda a)^{N_2} \int e^{-\beta\Phi_2} dq_2 = \Xi_1' \cdot \Xi_2 \quad (6.2,4)$$

Les deux termes du produit ne sont pas symétriques à cause du terme d'interaction.

L'énergie potentielle $\bar{\Phi}_{12}(n)$ est essentiellement l'énergie d'insertion dans un continu d'une population de n dipôles. Les formules du Chapitre 3 permettent son calcul dans la mesure où l'on connaît le rayon de la cavité, qui dépend lui-même de la fonction de grande partition à travers Ξ à degré d'occupation moyenne et à la réserve près qu'il faut tenir compte en plus des interactions de LONDON et de la répulsion qui ne sont pas comprises dans le calcul précédent.

L'énergie Φ_1 se décompose en deux termes :

$$\Phi_1 = \sum_{i < j}^{N_1} \phi(r_{ij}) + \sum_{i < j}^{N_1} U(r_{ij}, \Omega_{ij}) \quad (6.2,5)$$

Le premier correspond à l'énergie de répulsion et de dispersion (LONDON) dans la mesure où, pour le second, on considère que les distances varient peu et que la somme des énergies de KEESOM et de DEBYE est uniquement orientationnelle et

se limite à celle des plus proches voisins :

$$\sum_{i < j}^{N_1} U(r_{ij}, \Omega_{ij}) \approx \sum_{i < j}^{N_1} U_r(\Omega_{ij}) \quad (6.2,6)$$

On peut alors poser, par définition du volume libre v_ℓ et du potentiel chimique $\bar{\phi}_0$ (que l'on peut évaluer par le potentiel de LENNARD-JONES) :

$$\int e^{-\beta \sum_{i < j} \phi_{ij}} dr_1 = e^{-\beta \frac{N_1(N_1 - 1)}{2} \bar{\phi}_0} \frac{N_1}{v_\ell} \quad (6.2,7)$$

Par ailleurs :

$$\int e^{-\beta \left(\sum_{i < j} U(\Omega_{ij}) + \bar{\phi}_{12} \right)} d\Omega_1 = Z_c(n) \quad (6.2,8)$$

où $Z_c(n)$ est la fonction de partition d'orientation calculée au 1^{er} chapitre mais pour un nombre de molécules variables et donc pour des rayons de cavité et des distances intermoléculaires adaptées, suivant les relations :

$$a_1'^3 = \frac{a_1^3}{\theta} \quad (6.2,9) \quad r_\ell'^3 = \bar{r}^3 = \frac{r_\ell^3}{\theta} \quad (6.2,9)$$

où θ est le degré d'occupation moyenne.

Finalement :

$$\Xi_1' = \sum_{N_1} g_1(\lambda a, v_\ell)^{N_1} e^{-\beta \frac{N_1(N_1 - 1)}{2} \bar{\phi}_0} Z_c(N_1) \quad (6.2,10)$$

Cette seule expression suffit pour calculer le degré d'occupation moyenne de l'ensemble du système qui doit être égal à celui calculé sur le contenu de la cavité.

En effet :

$$\bar{N}_1 = \frac{1}{E} \sum_{N_1, N_2} N_1 g_1 g_2 (\lambda a)^{N_1 + N_2} \iint_{12} e^{-\beta \Phi} dq_1 dq_2 \quad (6.2, 11)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{E_1} \sum_{N_1} N_1 g_1 (\lambda a v_\ell)^{N_1} e^{-\beta \frac{N_1(N_1 - 1)}{2} \bar{\Phi}_0} Z_c(N_1) \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial \text{Log } E_1'}{\partial \mu} \end{aligned} \quad (6.2, 12)$$

d'où :

$$\theta = \frac{\bar{N}_1}{N_1} \quad (6.2, 13)$$

6.3-APPLICATION AU MODELE PRESENT (modèle à 4 molécules).

La partie utile de la fonction de grande partition s'écrit :

$$E_1' = 1 + 4 b Z_1 + 6 b^2 c Z_2 + 4 b^3 c^3 Z_3 + b^4 c^6 Z_4 \quad (6.3, 1)$$

où l'on a posé :

$$\lambda a v_\ell = b \quad (6.3, 2) \quad \text{et} \quad e^{-\beta \bar{\Phi}_0} = c \quad (6.3, 3)$$

Une expression approchée est fournie par :

$$E_1' \approx 4 b^3 c^3 Z_3 + b^4 c^6 Z_4 \quad (6.3, 4)$$

Il y a, en effet, tout lieu de penser que pour la description

d'un liquide, les probabilités pour qu'il n'y ait aucune, 1 ou 2 molécules dans la cavité à 4, sont très faibles. Nous nous intéresserons essentiellement au terme en Z_3 qui vient corriger la fonction de partition ordinaire.

On en déduit le degré d'occupation moyenne :

$$\theta = \frac{b Z_1 + 3 b^2 c Z_2 + 3 b^3 c^3 Z_3 + b^4 c^6 Z_4}{1 + 4 b Z_1 + 6 b^2 c Z_2 + 4 b^3 c^3 Z_3 + b^4 c^6 Z_4} \quad (6.3,5)$$

$$\theta \approx \frac{3 Z_3 + b c^3 Z_4}{4 Z_3 + b c^3 Z_4}, \text{ soit encore } \frac{\theta}{1 - \theta} \approx 3 + b c^3 \frac{Z_4}{Z_3} \quad (6.3,6) \quad (6.3,7)$$

Une première conclusion est obtenue en comparant cette dernière expression entre le cas polaire (p) et le cas apolaire (a) à énergies de répulsion et de LONDON égales :

$$\frac{\theta_p}{1 - \theta_p} \approx 3 + b c^3 \left(\frac{Z_4}{Z_3} \right)_p \quad (6.3,8)$$

$$\frac{\theta_a}{1 - \theta_a} \approx 3 + b c^3 \left(\frac{Z_4}{Z_3} \right)_a \quad (6.3,9)$$

Les résultats obtenus pour le chloroforme et pour l'acétone sont consignés dans les Tableaux suivants.

Chloroforme : valeurs des fonctions de partition d'orientation à 3 et à 4 molécules de la fonction de grande partition :

θ_p	Z_3	Z_4	$(\frac{Z_4}{Z_3})_p$
1	2024,0	42556	21,03
0,9	2020,2	40115	19,86
0,8	2012,5	36183	17,98
0,7	2003,0	32119	16,04
0,6	1994,4	28896	14,49
0,5	1987,6	26780	13,47
0,4	1984,7	25625	12,91

Acétone : valeurs des fonctions de partition d'orientation à 3 et à 4 molécules de la fonction de grande partition :

θ_p	Z_3	$10^{-4} \cdot Z_4$	$(\frac{Z_4}{Z_3})_p$
1	2899,0	216210	$7,458 \cdot 10^5$
0,9	2788,2	58183	$2,087 \cdot 10^5$
0,8	2600,6	5865,8	$2,256 \cdot 10^4$
0,7	2394,3	428,25	1788,6
0,6	2218,2	44,62	201,15
0,5	2096,8	9,59	45,74
0,4	2026,0	4,16	20,53

Les valeurs de $(\frac{Z_4}{Z_3})$ sont à comparer au nombre **12,56** valeur du rapport $(\frac{Z_4}{Z_3})_a$ dans le cas apolaire. On a donc, pour ces deux corps :

$$(\frac{Z_4}{Z_3})_a < (\frac{Z_4}{Z_3})_p \quad (6.3,10)$$

si bien que :

$$\theta_a < \theta_p \quad (6.3,11)$$

Les interactions de KEESOM et de DEBYE tendent à élever le degré d'occupation moyen des molécules dans l'état liquide. L'élévation est plus importante pour le corps plus polaire.

Seule, la méthode ne permet pas de déterminer le degré d'occupation moyen mais si l'on pose arbitrairement $\theta_p = 0,8$ pour les deux corps, on obtient $\theta_a = 0,785$ pour le chloroforme et $\theta_a = 0,750$ pour l'acétone.

6.4-COMPARAISON AVEC LE CAS DE LA CAVITE DE ONSAGER.

Le calcul direct du degré d'occupation est donc pratiquement impossible en n'employant que la partition à 4 molécules. En effet, les termes b et c ne peuvent être qu'estimés et le terme b, d'une manière plus imprécise que le terme c. Mais il est possible de l'éliminer des calculs.

Si l'on considère que la cavité ne peut contenir qu'une seule molécule, la partie de la fonction de grande partition relative au contenu de la cavité s'écrit :

$$E_1 = 1 + b Z_1 \quad (6.4,1)$$

Z_1 se calculant très simplement à l'aide de la seule expression de l'énergie d'insertion d'un dipôle dans un continu.

On en tire :

$$\theta_1 = \frac{b Z_1}{1 + b Z_1} \quad (6.4,2) \quad \text{et} \quad \frac{\theta_1}{1 - \theta_1} = b Z_1 \quad (6.4,3)$$

Si l'on pose alors comme condition l'identité des degrés d'occupation entre les modèles à 1 molécule et à 4 :

$$\theta_1 = \theta_4 \quad (6.4,4)$$

la relation suivante doit être vérifiée :

$$b = \frac{3}{Z_1 - c^3 \frac{Z_4}{Z_3}} \quad (6.4,5)$$

qui permet le calcul du degré d'occupation en fonction de c seulement :

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{3 Z_1}{Z_1 - c^3 \frac{Z_4}{Z_3}} \quad (6.4,6)$$

Cette relation est une équation car c , Z_1 , Z_3 et Z_4 dépendent de θ , ce qui rend malaisé le calcul pratique. Mais il est théoriquement possible.

6.5-APPLICATION ET CONCLUSION.

Parmi les applications des fonctions de grande partition au cas du liquide polaire, nous n'avons retenu que celle qui permet la détermination du champ local moyen intéressant en lui-même par sa comparaison avec le champ de réac-

tion, et intéressant pour l'évaluation des effets de solvant. L'interprétation des spectres de Résonance Magnétique Nucléaire en dépend.

La valeur moyenne du carré de la composante du champ interne suivant une direction u est :

$$\overline{E_u^2} = \frac{1}{\overline{E_1}} \sum_{N_1} E_u^2 g_1(\lambda a v_l)^{N_1} e^{-\beta \frac{N_1(N_1 - 1)}{2} \overline{\phi}_0} Z_c(N_1) \quad (6.5,1)$$

Dans le cadre du modèle à 4 molécules, et en gardant les notations précédemment introduites :

$$\overline{E_u^2} = \frac{4 b Z_1(\overline{E_u^2})_1 + 6 b^2 c Z_2(\overline{E_u^2})_2 + 4 b^2 c^3 Z_3(\overline{E_u^2})_3 + b^4 c^6 Z_4(\overline{E_u^2})_4}{1 + 4 b Z_1 + 6 b^2 c Z_2 + 4 b^3 c^3 Z_3 + b^4 c^6 Z_4} \quad (6.5,2)$$

$$\text{où } (\overline{E_u^2})_i = \int_i E_u^2 e^{-\beta[u(\Omega_1) + \overline{\phi}_{12}]} d\Omega_1 \quad (6.5,3)$$

le nombre i repérant le nombre de molécules présentes sur les sites et donc le nombre de variables de l'espace des phases sur lequel porte l'intégration.

Cette expression est rigoureuse. Les coefficients des termes $(\overline{E_u^2})_1$, $(\overline{E_u^2})_2$, $(\overline{E_u^2})_3$, $(\overline{E_u^2})_4$, expriment les poids respectifs des carrés moyens des champs créés par 1, 2, 3 et 4 molécules polaires.

Une application simple de cette formule peut être faite dans le cas d'un soluté apolaire dans un solvant polaire. On suppose, de ce fait, que les forces de dispersion sont les mêmes entre les molécules quelle que soit leur polarité et que si les moments ne sont pas trop élevés, on a sensiblement la

répartition binomiale :

$$\overline{E_u^2} = \frac{1}{4} (\overline{E_u^2})_1 + \frac{3}{8} (\overline{E_u^2})_2 + \frac{1}{4} (\overline{E_u^2})_3 + \frac{1}{16} (\overline{E_u^2})_4 \quad (6.5,4)$$

$$\overline{E^2} = 3 \overline{E_u^2} \quad (6.5,5)$$

Les poids correspondent respectivement à la présence de 1, 2, 3 ou 4 molécules polaires sur les sites, le champ étant calculé sur l'un d'entre eux. Le cas de 4 molécules apolaires sur les sites correspond à un champ nul.

Les résultats sont tous exprimés en terme du champ de réaction :

$$\vec{R} = \frac{2(\epsilon - 1)}{2\epsilon + 1} \frac{\vec{u}}{a^3} \quad (6.5,6)$$

Chloroforme :

$$\frac{E_1}{R} = 0,91 \quad \frac{E_2}{R} = 1,97 \quad \frac{E_3}{R} = 1,58 \quad \frac{E_4}{R} = 1,41$$

$$|\vec{E}| = 1,55 R$$

$$R = 2.30.10^4 \text{ ues CGS}$$

Acétone :

$$\frac{E_1}{R} = 0,73 \quad \frac{E_2}{R} = 1,55 \quad \frac{E_3}{R} = 1,34 \quad \frac{E_4}{R} = 1,29$$

$$|\vec{E}| = 1,26 R$$

$$R = 9,28.10^4 \text{ ues CGS}$$

Ces résultats sont comparables, bien que plus faibles, à ceux obtenus par P. de MONTGOLFIER (66).

Dans les deux cas, la contribution du champ local est la plus importante dans la configuration correspondante à 2 molécules polaires et à 2 molécules apolaires.

Enfin, c'est pour le corps le plus polaire que le rapport au champ de réaction employé en théorie de ONSAGER est le plus faible. Une corrélation plus importante entre les dipôles diminue ce rapport.

C O N C L U S I O N G E N E R A L E

Ce travail s'est essentiellement fixé comme but la mise au point d'une méthode de traitement statistique des liquides polaires non associés en vue de l'établissement de propriétés rendant compte de leurs corrélations dipolaires et de certaines de leurs propriétés thermodynamiques.

Les modèles unimoléculaires, comme celui de ONSAGER, ne permettent pas d'atteindre ces corrélations dipolaires. Des modèles comme ceux de FRÖHLICH ou de KIRKWOOD en tiennent compte mais ne permettent pas de les calculer.

Ce travail a pu donner des résultats nouveaux grâce à la mise au point d'une méthode de calcul des fonctions de partition d'orientation des dipôles s'appuyant sur un modèle respectant l'isotropie de l'état liquide. De plus, sa nature directe, procédant des méthodes de la physique statistique, permet d'établir, par relation d'autocohérence, une expression de la constante diélectrique.

L'aspect cellulaire de la théorie, développé au début, est complété par le projet d'un modèle lacunaire donné à la fin.

Les développements de la méthode ont eu pour conséquence la précision de l'origine et de la nature de l'énergie électrostatique des diélectriques liquides. Il a, en particulier, été donné la formule exprimant l'énergie d'une population de molécules polaires et polarisables.

En outre, a été précisé, par le calcul, le développement de l'énergie d'insertion jusqu'à son terme octupolaire. La convergence de ce développement a été physiquement démontrée dans le cas d'une population assez nombreuse.

De même, a dû être donné un modèle de traitement de la polarisabilité des molécules. Ce modèle a permis de montrer que la théorie de la molécule polaire et polarisable de ONSAGER peut avoir un équivalent plus simple à traiter mathématiquement.

L'application de la méthode, techniquement perfectible, n'était pas l'objet premier de ce travail.

Néanmoins, nous nous sommes attaché à discuter le point de rencontre le plus proche de l'expérience. C'est celui de l'interprétation du coefficient de corrélation de KIRKWOOD. Ce coefficient permet d'interpréter convenablement les propriétés statiques des diélectriques liquides. Mais il recouvre deux notions, celle de l'anisotropie des molécules et celle de la corrélation dipolaire. La première notion a connu des développements quasi définitifs en 1970-1971. Nous nous sommes attaché à préciser la seconde.

La participation des corrélations dipolaires aux grandeurs thermodynamiques a été estimée sans qu'il soit possible d'aboutir à des conclusions isolées en dehors de la comparaison aux résultats d'autres théories.

Les développements ultérieurs de ce travail s'étendront aux interactions de dispersion et à la dynamique moléculaire en vue d'une description complète de l'état liquide polaire.

Grâce à des modèles du type développé dans cette thèse, la physique statistique semble devoir profiter des progrès du calcul automatique et l'étude de l'état liquide polaire de ceux d'une meilleure description des interactions dipolaires coopératives.

ANNEXE 1

R E C H E R C H E

D E S P O S I T I O N S L E S P L U S S T A B L E S

D E 4 D I P O L E S P O N C T U E L S

I N T E R A C T I O N T E T R A E D R I Q U E R E G U L I E R E

A.1.1-ETUDE MECANIQUE.

L'énergie potentielle d'interaction dipolaire est :

$$W(\vec{\mu}_1, \vec{\mu}_2, \vec{\mu}_3, \vec{\mu}_4) = W(-\vec{\mu}_1, -\vec{\mu}_2, -\vec{\mu}_3, -\vec{\mu}_4)$$

$$= W_{12} + W_{13} + W_{14} + W_{23} + W_{24} + W_{34} \quad (A.1,1)$$

où :

$$W_{ij} = \frac{\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j}{r^3} - 3 \frac{(\vec{\mu}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{\mu}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{r^5} \quad (A.1,2)$$

($i \neq j$)

r est la distance commune des dipôles.

Le problème est à 12 inconnues. Les orientations des dipôles qui rendent extremum l'énergie potentielle W , compte tenu de :

$$\mu_1^2 = \mu_2^2 = \mu_3^2 = \mu_4^2 = \mu^2 \quad (A.1,3)$$

sont données, suivant la méthode des multiplicateurs de LAGRANGE, par la résolution du système :

$$\begin{aligned} \delta W &= \lambda_1 \vec{\mu}_1 \cdot \delta \vec{\mu}_1 \\ \delta W &= \lambda_2 \vec{\mu}_2 \cdot \delta \vec{\mu}_2 \\ \delta W &= \lambda_3 \vec{\mu}_3 \cdot \delta \vec{\mu}_3 \\ \delta W &= \lambda_4 \vec{\mu}_4 \cdot \delta \vec{\mu}_4 \end{aligned} \quad (A.1,4)$$

$$\mu_1^2 = \mu_2^2 = \mu_3^2 = \mu_4^2 = \mu^2$$

Or :

$$\delta W_{ij} \vec{\mu}_i = W_{ij} \delta \vec{\mu}_i \quad (i \neq j) \quad (A.1,5)$$

En multipliant alors respectivement membre à membre les quatre premières équations du système (A.1,4) et en se servant des quatre dernières, il vient :

$$\begin{aligned} W_{12} + W_{13} + W_{14} &= \lambda_1 \mu^2 \\ W_{23} + W_{24} + W_{21} &= \lambda_2 \mu^2 \\ W_{34} + W_{31} + W_{32} &= \lambda_3 \mu^2 \\ W_{41} + W_{42} + W_{43} &= \lambda_4 \mu^2 \end{aligned} \quad (A.1,6)$$

L'extremum de l'énergie est une propriété invariante par permutation des indices, si bien que :

$$\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = \lambda_4 = \lambda \quad (A.1,7)$$

et : $W = 2 \lambda \mu^2 \quad (A.1,8)$

Il existe 12 valeurs pour le multiplicateur λ , donc 12 énergies extremales. Leur recherche est très simplifiée par l'emploi de la théorie des groupes de symétrie.

A.1.2-RESOLUTION PAR LA THEORIE DES GROUPE DE SYMETRIE.

Cette étude peut être considérée comme une transposition au problème de l'orientation des dipôles des résultats obtenus pour les vibrations des atomes d'une molécule tétraédrique (67).

Si $(\vec{\mu}_1, \vec{\mu}_2, \vec{\mu}_3, \vec{\mu}_4)$ est une solution du problème correspondant à l'énergie W , il en sera de même de la solution $O(\vec{\mu}_1, \vec{\mu}_2, \vec{\mu}_3, \vec{\mu}_4)$ où O est une opération quelconque du groupe de symétrie T_d . Les configurations d'équilibre du système doivent

donc définir une représentation de ce groupe. Elles donnent les 12 valeurs recherchées.

Les 24 opérations de ce groupe se répartissent en cinq classes pour lesquelles nous faisons précéder le nombre d'opérations par classe :

- 1 E *identité*
- 8 C₃ : *rotations ternaires* ($\pm \frac{2\pi}{3}$ *autour des diagonales du cube*)
- 3 C₂ : *rotations binaires* ($\pm \pi$ *autour des axes quaternaires*)
- 6 S₄ : *rotations-inversions d'ordre 4* ($\pm \frac{\pi}{2}$ *autour des axes quaternaires*)
- 6 σ_d : *réflexions sur les bissecteurs des dièdres définis par les axes binaires.*

Le nombre des représentations irréductibles du groupe est égal à celui des classes, soit six. Deux sont à une dimension (A₁, A₂), une à deux dimensions (E), enfin deux sont à trois dimensions (T₁, T₂). Nous donnons la table des caractères des représentations irréductibles ainsi que ceux de la représentation M à 12 dimensions du groupe T_d, définie en attachant un vecteur à chaque atome :

	: 1 E	: 8 C ₃	: 3 C ₂	: 6 S ₄	: 6 σ_d	: M
: A ₁ :	1	1	1	1	1	1
: A ₂ :	1	1	1	-1	-1	0
: E :	2	-1	2	0	0	1
: T ₁ :	3	0	-1	1	-1	1
: T ₂ :	3	0	-1	-1	1	2
: M :	12	0	0	0	2	

Représentation A_1 : c'est la représentation identique. Elle correspond à une configuration qui conserve toutes les symétries du tétraèdre (Figure A.1,1)

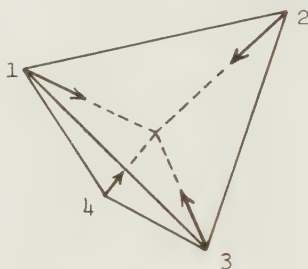


Figure A.1,1

La représentation est non dégénérée et, puisque l'énergie d'interaction dipolaire est invariante par changement de signe simultané des 4 moments, il correspond en fait 2 schémas possibles pour lesquels l'énergie vaut :

$$W_{A_1} = 10 \frac{\mu^2}{r^3} \quad (A.1,9)$$

Nous constaterons qu'elle est maximale.

La représentation A_2 ne correspond à aucune solution.

Représentation E : elle est à 2 dimensions. Nous pouvons choisir arbitrairement les coordonnées x_1 et y_1 du premier dipôle. Les autres coordonnées leur sont liées linéairement.

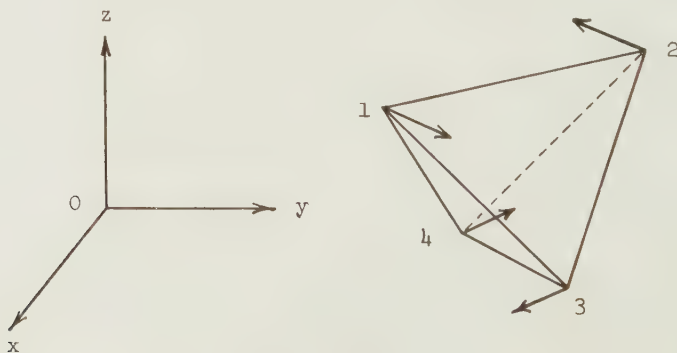


Figure A.1,2

Il y a invariance vis-à-vis des 3 rotations binaires :

$$\chi(C_2) = \chi(E) \quad (A.1,10)$$

donc, avec les sens choisis pour la Figure (A.1,2) :

$$\begin{aligned} x_1 &= -x_2 = x_3 = -x_4 \\ y_1 &= -y_2 = -y_3 = y_4 \\ z_1 &= z_2 = -z_3 = -z_4 \end{aligned} \quad (A.1,11)$$

et la relation :

$$\chi(C_3) = -1 \quad (A.1,12)$$

entraîne :

$$\begin{aligned} x_1 - y_1 + z_1 &= 0 \\ x_2 - y_2 - z_2 &= 0 \\ x_3 + y_3 - z_3 &= 0 \\ x_4 + y_4 + z_4 &= 0 \end{aligned} \quad (A.1,13)$$

ensemble de relations qui ne sont compatibles que si les moments sont parallèles dans des plans parallèles du carré circonscrit et tournent en sens opposé (Figure A.1,3).

L'énergie de la configuration est :

$$W = \frac{\mu^2}{r^3} \quad (A.1,14)$$

Elle est dégénérée d'ordre 2.

Représentation T_1 : $\chi(C_2) = \chi(\sigma_d) = -\chi(S_4)$. Elle correspond à une rotation d'ensemble (Figure A.1,3)

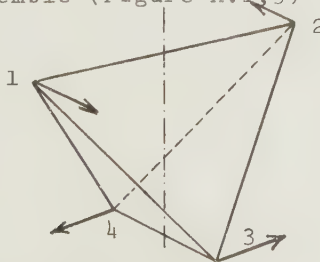


Figure A.1,3

Pour chaque configuration, la divergence est nulle et le rotationnel est maximum. Il y a, par rapport à un référentiel fixe, deux fois 3 configurations de même énergie qui vaut :

$$W_{T_1} = - 5 \frac{\mu^2}{r^3} \quad (A.1,15)$$

Elle est dégénérée d'ordre 3 et nous verrons qu'elle correspond à l'énergie minimale.

Représentation T_2 : elle intervient deux fois. Il est donc nécessaire de séparer les 2 ensembles de configurations. Seul un critère mécanique peut le faire.

La configuration la plus générale, appartenant à cette représentation, dépend de 2 paramètres. Supposons la connue et définie par les variables (q_1, q_2, q_3) . Ces variables doivent obéir aux lois de transformation :

$$\begin{array}{lll} q'_1 = q_2 & q'_1 = -q_1 & q'_1 = q_2 \\ q'_2 = q_3 \quad (C_3) & q'_2 = -q_2 \quad (C_2^Z) & q'_2 = q_1 \quad (\sigma_d^Z) \\ q'_3 = q_1 & q'_3 = -q_3 & q'_3 = q_3 \end{array} \quad (A.1,16)$$

Dès lors, la matrice de transformation de x_1, y_1, z_1 en q_1, q_2, q_3 , compte tenu de C_3 et de σ_d^Z , qui laissent l'invariant, est telle que :

$$\begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & b & b \\ b & a & b \\ b & b & a \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q_1 \\ q_2 \\ q_3 \end{pmatrix} \quad (A.1,17)$$

Pour les points 2, 3 et 4, il suffit d'appliquer respectivement les opérations $C_2^Z(1), C_3(2), C_3(4)$.

Finalement, la dégénérescence laisse le droit de fixer arbitrairement $q_2 = q_3 = 0$. En posant de plus : $aq_1 = \xi$ et $bq_1 = \eta$, les composantes des 4 moments sont :

	x	y	z
$\vec{\mu}_1$	ξ	η	η
$\vec{\mu}_2$	ξ	η	$-\eta$
$\vec{\mu}_3$	ξ	$-\eta$	η
$\vec{\mu}_4$	ξ	$-\eta$	$-\eta$

et l'énergie a pour expression :

$$W = - \frac{1}{r^3} (6 \xi \eta + 4 \eta^2)$$

Ecrire son extremum, compte tenu de la relation :

$$\xi^2 + 2 \eta^2 = \mu^2$$

conduit à 2 groupes de solutions, triplement dégénérées :

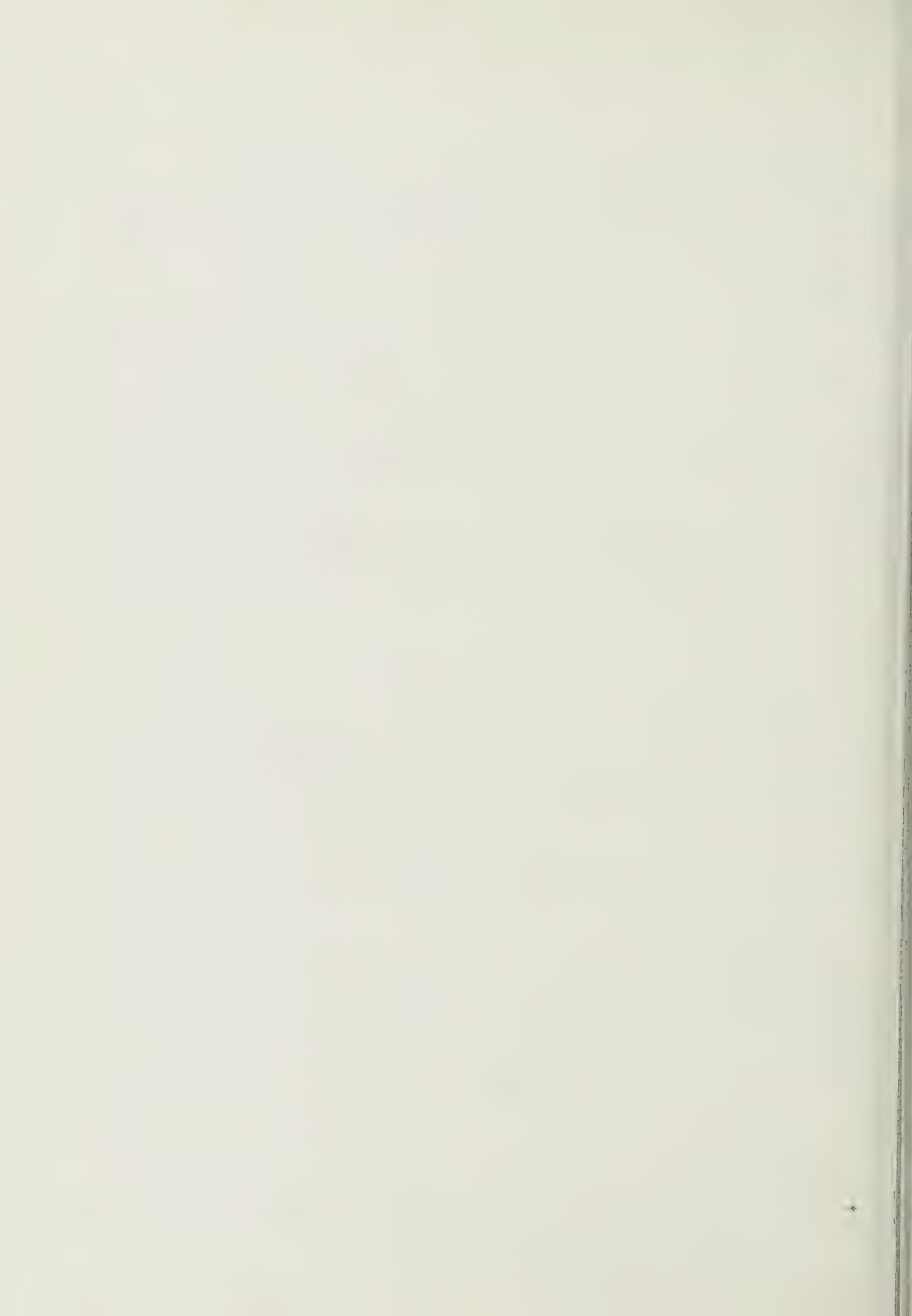
$W_{T_2}^{(1)} = - 3,35 \frac{\mu^2}{r^3}$	$W_{T_2}^{(2)} = 1,35 \frac{\mu^2}{r^3}$
$\xi = 0,537 \mu$	$\xi = - 0,845 \mu (= - \frac{\sqrt{35}}{7} \mu)$
$\eta = 0,598 \mu$	$\eta = 0,379 \mu (= \frac{\mu}{\sqrt{7}})$

A.1.3-CONCLUSION.

Les valeurs déduites de la théorie des groupes sont solutions du problème mécanique des extremums de l'énergie.

Les représentations irréductibles du groupe T_d forment une base orthogonale et complète définissant les configurations d'équilibre du système. Nous résumons les valeurs des énergies correspondant en rappelant leurs dégénérescences :

	T_1	T_2	E	T_2	A_1	
	-5	-3,35	1	1,35	10	$\frac{\mu^2}{r^3}$
W	(3)	(3)	(2)	(3)	(1)	



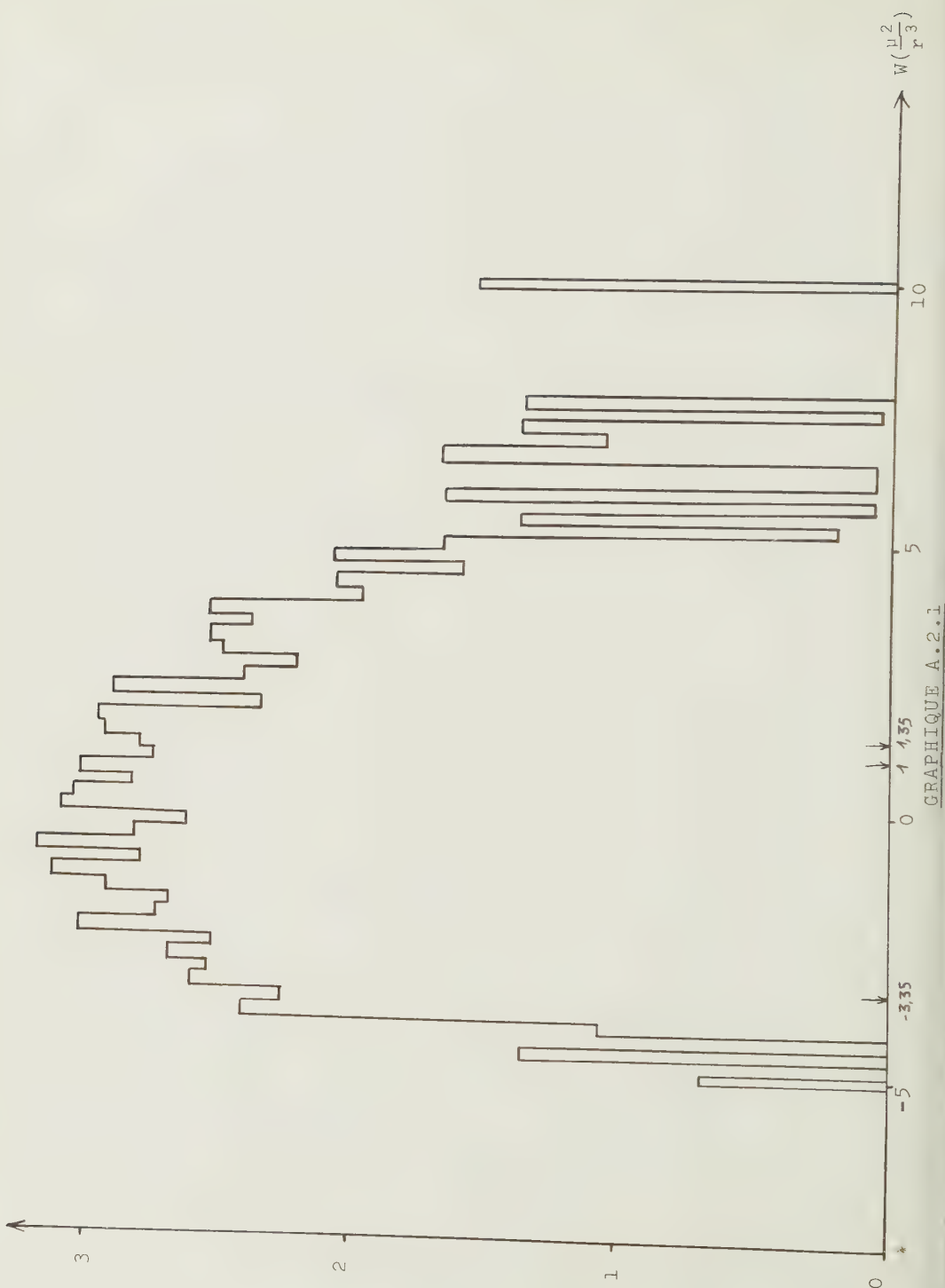
ANNEXE 2

HISTOGRAMME DES ENERGIES DE 4 DIPOLES EN INTERACTION

E POUVANT ADOPTER QUE 12 DIRECTIONS
QUASI-ISOTROPES DANS L'ESPACE

Le nombre total des configurations est 20 736 (12^4). n est
le nombre de configurations correspondant à une énergie donnée :

W	n	$\log_{10} n$	W	n	$\log_{10} n$	W	n	$\log_{10} n$
-5,00	6	0,699	-0,75	1584	3,200	3,00	312	2,494
-4,50	24	1,380	-0,50	684	2,835	3,25	360	2,556
-4,00	12	1,079	-0,25	432	2,635	3,50	252	2,401
-3,75	264	2,422	0	1308	3,117	3,75	360	2,556
-3,50	192	2,283	0,25	1152	3,061	4,00	96	1,982
-3,25	408	2,611	0,50	696	2,843	4,25	120	2,079
-3,00	360	2,556	0,75	1104	3,043	4,75	120	2,079
-2,75	600	2,699	1,00	588	2,769	5,00	48	1,681
-2,50	348	2,542	1,25	648	2,812	5,50	24	1,380
-2,25	1128	3,052	1,50	888	2,948	6,00	48	1,681
-2,00	564	2,751	1,75	936	2,971	6,75	48	1,681
-1,75	504	2,702	2,00	228	2,358	7,00	12	1,079
-1,50	864	2,937	2,25	840	2,924	7,25	24	1,380
-1,25	1416	3,151	2,50	264	2,422	7,75	24	1,380
-1,00	648	2,812	2,75	168	2,225	10,00	36	1,556



ANNEXE 3

TESTS DE LA FORMULE D'INTEGRATION SUR LES ORIENTATIONS

Il s'agit de tests de formules du type :

$$\frac{1}{(4\pi)^4} \int f(t) dt = \frac{1}{(12)^4} \sum_{i=1}^{12^4} f(\tau_i) \quad (\text{A.3,1})$$

choisies en dehors des méthodes traditionnelles d'intégration numérique en vue d'extensions aux calculs d'intégrales n-uples ($n > 20$).

Le premier test a consisté en l'application de la formule (A.3,1) à une fonction analytiquement intégrable. L'intégrale

$$I = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin \theta e^{-\lambda \cos \theta} d\theta = \frac{\text{sh} \lambda}{\lambda} \quad (\text{A.3,2})$$

est du type des intégrales rencontrées. Elle est approchée par la somme :

$$S = \frac{1}{12} \sum_{i=1}^{12} e^{-\lambda \cos \theta_i} \quad (\text{A.3,3})$$

où les θ_i forment une partition quasi isotrope de l'espace. La comparaison porte sur les valeurs de λ de 0 à 2, de 0,10 en 0,10, seules valeurs pratiquement rencontrées dans la réalité. (Tableau A.3,1).

Le second test porte sur le calcul de l'énergie de KEESOM de deux dipôles :

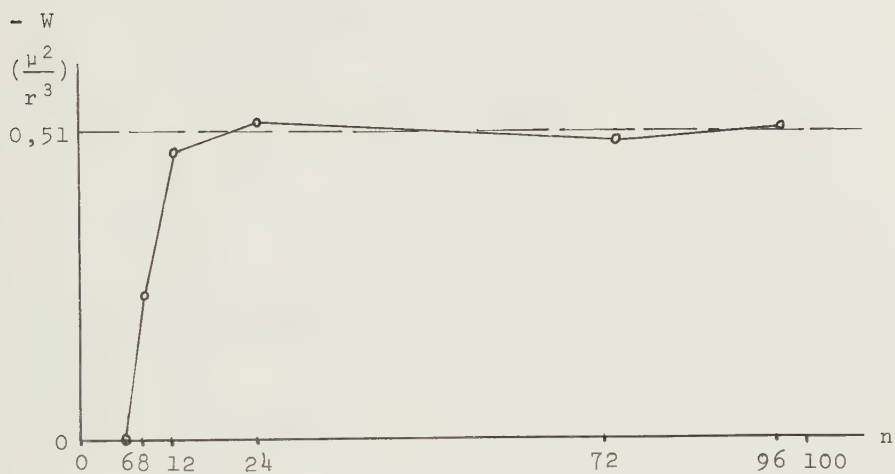
$$\langle W \rangle = \frac{\iint (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2) e^{-\beta W(\vec{\mu}_1, \vec{\mu}_2)} d\tau_1 d\tau_2}{\iint e^{-\beta W(\vec{\mu}_1, \vec{\mu}_2)} d\tau_1 d\tau_2} \quad (\text{A.3,4})$$

envisagé par la méthode des directions discrètes.

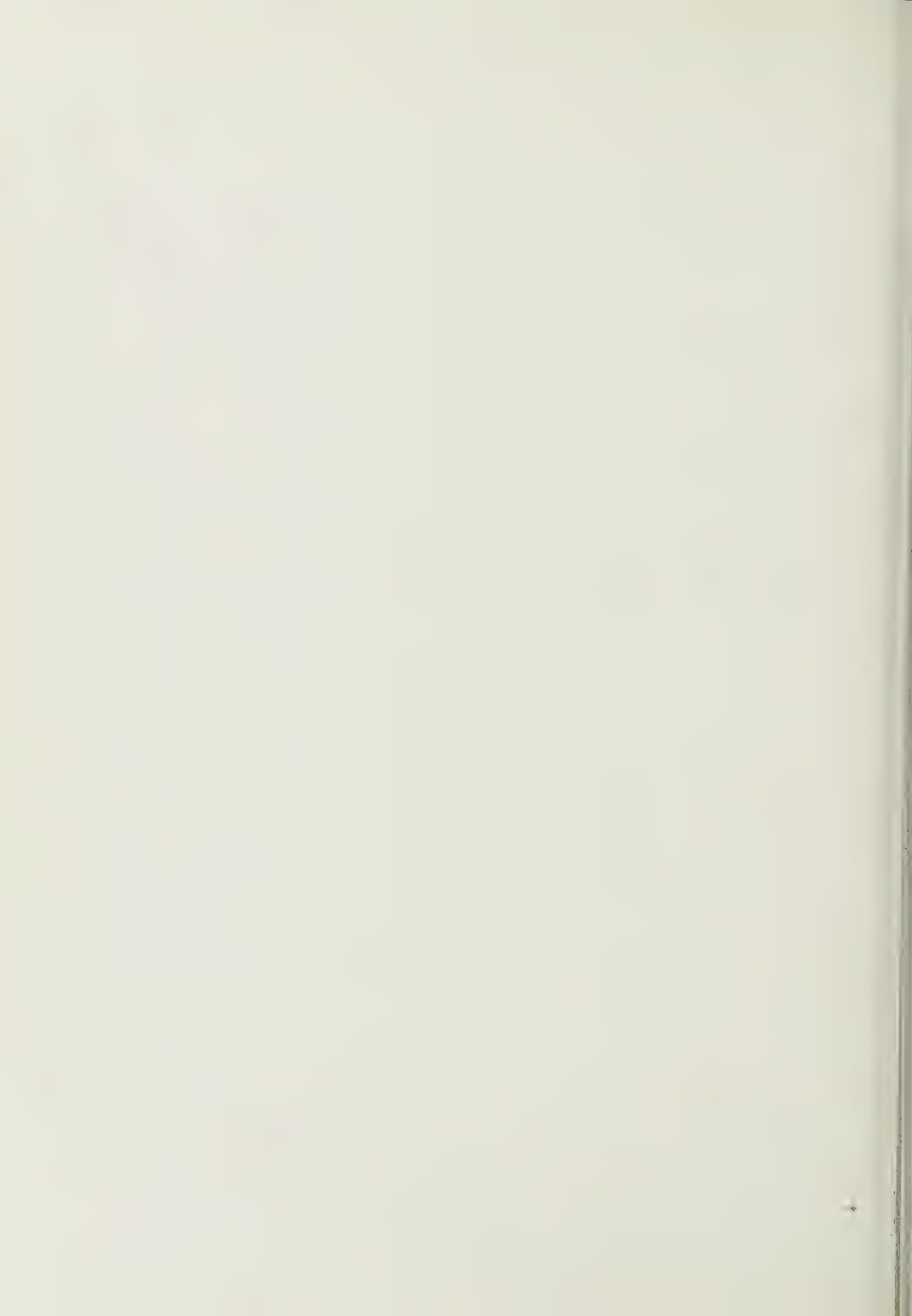
Le test a pour objet de constater la stabilité du résultat par augmentation du nombre n de directions isotropes supposées permises pour les 2 dipôles. La stabilité est obtenue à partir de 12. Au delà de 96, les erreurs de chute commencent à être importantes (Graphique A.3,1).

λ	I	S	I - S
0.00	1.000000	1.000000	0.000000
0.10	1.001667	1.001667	0.000000
0.20	1.006680	1.006678	0.000002
0.30	1.015067	1.015056	0.000011
0.40	1.026881	1.026845	0.000036
0.50	1.042191	1.042103	0.000088
0.60	1.061089	1.060905	0.000184
0.70	1.083691	1.083348	0.000343
0.80	1.110132	1.109542	0.000591
0.90	1.140574	1.139618	0.000956
1.00	1.175201	1.173728	0.001473
1.10	1.214225	1.212041	0.002184
1.20	1.257884	1.254750	0.003134
1.30	1.306448	1.302068	0.004380
1.40	1.360215	1.354231	0.005984
1.50	1.419520	1.411501	0.008018
1.60	1.484730	1.474165	0.010565
1.70	1.556254	1.542534	0.013720
1.80	1.634541	1.616953	0.017589
1.90	1.720086	1.697792	0.022294
2.00	1.813430	1.785456	0.027974

TABLEAU A.3,1



GRAPHIQUE A.3,1



ANNEXE 4

DETERMINATION THEORIQUE DE DISTANCES INTERMOLECULAIRES MOYENNES

Cette annexe a pour objet l'exposé d'une méthode thermodynamique et statistique pour la détermination d'une distance intermoléculaire moyenne dans l'état liquide. De telles distances ayant été ainsi estimées, il devient possible de calculer les intégrales de configuration sur les variables d'orientation.

A.4.1-INTRODUCTION.

La difficulté essentielle d'un modèle microscopique est sa définition géométrique. Plusieurs facteurs concourent à rendre fictive la notion de distance et à la remplacer par celle de distance moyenne ou de distance d'effet. Les facteurs principaux sont les suivants :

a)

la définition géométrique d'un modèle microscopique est celle qui, statistiquement, doit rendre compte des propriétés observées. Elle n'a donc qu'un rapport lointain et très difficile à expliciter avec celle que l'on déduirait d'une étude de la géométrie des molécules prises isolées ou à l'état de repos et d'une reconstitution théorique et arbitraire du milieu condensé à partir d'elles.

Nous avons tenté des comparaisons entre les volumes déterminés statistiquement et les volumes de densité électronique déterminés par la mécanique quantique. Ces rapprochements n'ont permis aucune conclusion sinon celle, attendue, que les volumes déterminés statistiquement sont plus grands que ceux déduits des rayons de covalence.

b)

la géométrie d'un système microscopique dépend de la phase dans laquelle il est engagé, de la température, de l'importance des fluctuations et, pour les systèmes en interaction, de la

nature et de la force des liaisons.

La géométrie d'un système microscopique n'apparaît donc pas comme une propriété intrinsèque des individus qui le composent.

Pour l'état liquide, trois méthodes expérimentales permettent d'atteindre des dimensions moyennes :

- l'une, assez grossière, déduite de propriétés thermodynamiques comme la compressibilité, la viscosité, la diffusion et que nous emploierons ici ;

- les deux autres sont la diffraction des rayons X et la diffraction inélastique des neutrons. Elles donnent, dans le cas de liquides simples, des renseignements très précis qui, par l'interprétation de ZERNICKE et PRINS (transformation de FOURIER) (1), donnent la fonction de distribution radiale ou fonction de corrélation de paire $g(r)$. La distance moyenne $\bar{r}$ est alors :

$$\bar{r} = \int_0^{\infty} r g(r) dr$$

Il semble néanmoins qu'il s'agisse surtout de méthodes atomiques et que l'interprétation soit d'autant plus difficile que les molécules sont plus complexes et que les corrélations sont plus fortes.

A.4.2-PRINCIPE DE LA METHODE EMPLOYEE ICI.

a. On choisit une équation d'état assez élaborée pour convenablement représenter la phase liquide aux températures ordinaires. La formule de ROCARD :

$$P = \frac{R T V^2}{(V - \frac{b}{3})^3} - \frac{a}{V^2} \quad (A.2.1)$$

où $a = 1,32 R T_c V_c$ et $b = 0,478 V_c$ paraît suffisante.

Elle a été étudiée par son auteur sur des liquides organiques (CCl_4) (27). La formule de DIETRICI n'apporte qu'une amélioration faible.

Pour une pression nulle, l'une des racines de l'équation (A.2,1) correspond pratiquement au volume molaire en phase liquide V_ℓ . Celui-ci est tel que :

$$\frac{R T V_\ell^2}{(V_\ell - \frac{b}{3})^3} = \frac{a}{V_\ell^2} \quad (\text{A.2,2})$$

Pour une pression infinie, le volume molaire devient :

$$V_\infty = \frac{b}{3} \quad (\text{A.2,3})$$

C'est un volume fictif de 10 à 30 % fois plus faible, pour les corps organiques étudiés, que celui du solide pour la même température. La combinaison des relations (A.2,2) et (A.2,3) conduit, en tenant compte de la valeur empirique des coefficients, à :

$$\left(1 - \frac{V_\infty}{V_\ell}\right)^3 = \frac{1}{8,28} \frac{T}{T_c} \frac{V_\ell}{V_\infty} \quad (\text{A.2,4})$$

Pour une température fixée, le rapport V_∞/V_ℓ est donné par l'équation (A.2,4). Connaissant V_ℓ par les constantes physiques du liquide, on en déduit V_∞ . Les résultats sont consignés dans le Tableau joint (Tableau A.4.2). Pour l'ensemble des corps étudiés, le rapport V_∞/V_ℓ a sensiblement la valeur :

$$\frac{V_\infty}{V_\ell} \approx 0,5 \quad (\text{A.2,5})$$

b. On admet alors que, sous une pression infinie, le fluide a une structure compacte (cubique à face centrée ou hexagonale). Une distance intermoléculaire minimum r_∞ peut alors être déduite du volume V_∞ . Elle est telle que :

$$\frac{r_\infty^3}{\sqrt{2}} = V_\infty \quad (\text{A.2,6})$$

Pour les corps étudiés, les résultats sont consignés dans le même Tableau (Tableau A.4.2)

c. Pour déduire de cette distance intermoléculaire r_{∞} , une distance moyenne de 2 entités dans une phase condensée désordonnée, on suit le modèle de HERTZ qui propose, à partir du volume moléculaire le plus compact, une fonction de distribution en volume des plus proches voisins et qui est calculée de façon à retrouver la masse spécifique à la température donnée.

Soit r_{∞} , la distance minimum des centres de 2 entités. La probabilité pour que l'entité la plus proche d'une entité donnée ait son centre entre les distances r et $r + dr$ du centre de cette entité est, en vertu du théorème des probabilités composées :

$$dp = \left[1 - \frac{4\pi}{3} (r^3 - r_{\infty}^3) \right]^N 4\pi N r^2 dr \quad (\text{A.2,7})$$

où N est le nombre d'entités par unité de volume, à la température considérée. Comme N est grand, cela revient à écrire :

$$dp = e^{-\frac{4\pi N}{3} (r^3 - r_{\infty}^3)} 4\pi N r^2 dr \quad (\text{A.2,8})$$

(Graphique A.4.1)

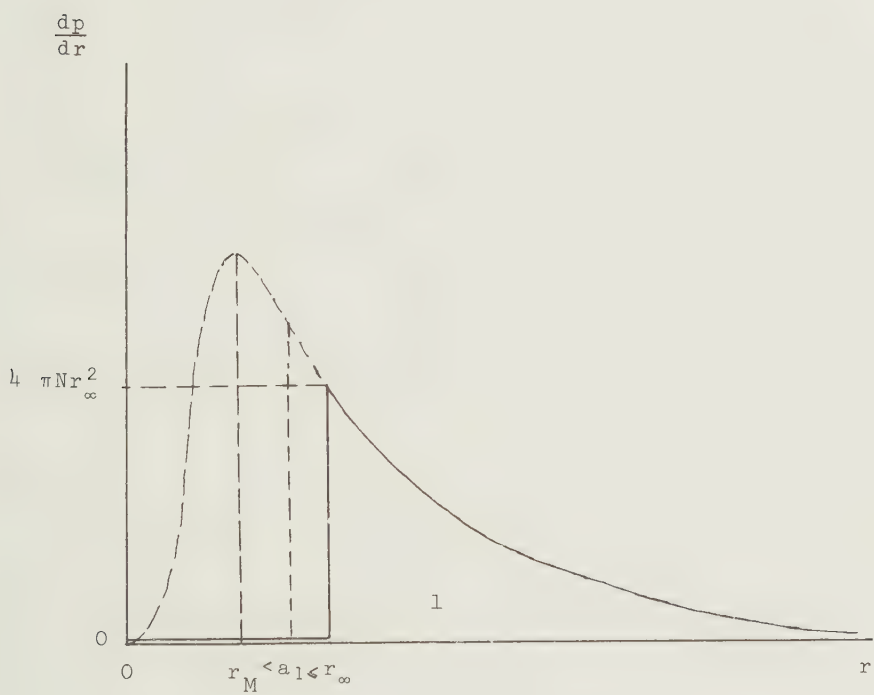
Dans ces hypothèses, la condition de normation :

$$\int_{r_{\infty}}^{\infty} e^{-\frac{4\pi N}{3} (r^3 - r_{\infty}^3)} 4\pi N r^2 dr = 1 \quad (\text{A.2,9})$$

se trouve automatiquement vérifiée. La distance moyenne de 2 entités en phase condensée suivant le modèle de HERTZ, r_H , sera alors posée telle que :

$$\frac{1}{r_H^3} = \int_{r_{\infty}}^{\infty} e^{-\frac{4\pi N}{3} (r^3 - r_{\infty}^3)} \frac{4\pi N}{r} dr \quad (\text{A.2,10})$$

En toute rigueur, l'exponentielle devrait aussi porter sur le potentiel d'interaction des entités mais l'on peut considérer qu'il ne varie pratiquement pas entre r_{∞} et r_H .



GRAPHIQUE A.4.1

En introduisant le rayon a_1 de la cavité de
 ONSAGER tel que :

$$\frac{4 \pi N a_1^3}{3} = 1 \quad (\text{A.2,11})$$

il vient :

$$\frac{a_1^3}{r_H^3} = e^\lambda \int_{\lambda}^{\infty} e^{-x} \frac{dx}{x} = - e^\lambda E_i(-\lambda) \quad (\text{A.2,12})$$

où $\lambda = \left(\frac{r_\infty}{a_1}\right)^3$ et E_i symbolisent la fonction exponentielle
 intégrale. Pour $\left(\frac{r_\infty}{a_1}\right)^3$ variant de 1 à 6, domaine qui
 couvre tous les cas rencontrés, la relation (A.2,12)
 est très bien représentée par l'équation linéaire :

$$\left(\frac{r_H}{a_1}\right)^3 \approx 1,04 \left(\frac{r_\infty}{a_1}\right)^3 + 0,66 \quad (\text{A.2,13})$$

à laquelle correspond, pour $\frac{r_\infty}{a_1}$ variant de 1 à 2, la relation
 également linéaire :

$$\frac{r_H}{a} \approx 0,90 \frac{r_\infty}{a_1} + 0,27 \quad (\text{A.2,14})$$

Les résultats concernant la distance r_H sont consignés dans
 le Tableau A.4.2

d. Par ailleurs, des études en température ont été entreprises pour le chloroforme et pour l'acétone. Elles montrent que la distance r_H croît quasi-linéairement pour ces deux corps :

$t(^{\circ}\text{C})$		- 20	0	20	40
:	:	:	:	:	:
:	Chloroforme	:	:	:	:
:	r_H ($\text{\AA}$)	4,91	4,92	4,93	4,94
:	:	:	:	:	:
:	$t_F = - 63,5^{\circ}\text{C}$	:	:	:	:
:	$t_E = 61,2^{\circ}\text{C}$	:	:	:	:
:	a ($\text{\AA}$)	3,12	3,15	3,17	3,20
:	:	:	:	:	:

$t(^{\circ}\text{C})$		- 80	- 40	0	40
:	:	:	:	:	:
:	Acétone	:	:	:	:
:	r_H ($\text{\AA}$)	4,72	4,74	4,76	4,78
:	:	:	:	:	:
:	$t_F = - 94,35^{\circ}\text{C}$	:	:	:	:
:	$t_E = 56,20^{\circ}\text{C}$	:	:	:	:
:	a ($\text{\AA}$)	2,94	3,00	3,05	3,11
:	:	:	:	:	:

A.4.3-CONCLUSION.

On a considéré 5 états :

liquide ; solide ; liquide ; liquide ; fluide
 $(P = \infty)$ de HERTZ critique

3 sont des *états physiques* (solide, liquide et fluide critique) que l'on connaît par les grandeurs macroscopiques qui les définissent (P, V, T) mais pour lesquels la distance intermoléculaire n'est pas définie. Même dans l'état solide, il est très difficile de trouver, pour les corps étudiés, des données cristallographiques sur les corps anhydres (en particulier sur le chloroforme et sur l'acétone) ;

2 sont des "modèles d'état" obtenus par extrapolation à partir des précédents. On peut définir sur eux des distances intermoléculaires r_{∞} et r_H .

Pour chacun des corps étudiés, la distance r_H est comprise entre le rayon a_1 et le diamètre $2 a_1$ de ONSAGER. Dans l'ensemble, ces distances paraissent vraisemblables et sont compatibles avec les rayons des sphères à 4 molécules déterminés par des considérations sur la polarisabilité (extension de la loi de CLAUSIUS-MOSSOTTI au modèle à 4, Chapitre 4).

	T_c	V_l	V_{∞}	V_{∞}/V_l	r_{∞}	r_H	a_1
	$^{\circ}\text{K}$	$\text{\AA}^3$	$\text{\AA}^3$		$\text{\AA}$	$\text{\AA}$	$\text{\AA}$
Toluène	593,8	176,5	90,54	0,513	5,04	5,48	3,48
Thiofène	580,0	131,2	66,62	0,508	4,55	4,95	3,15
Furanne	486,8	118,8	54,67	0,540	4,26	4,66	3,05
Ether diéthylique	485,6	172,4	76,75	0,445	4,77	5,23	3,45
Chloroforme	536	133,6	64,88	0,514	4,51	4,93	3,17
Bromobenzène	670	174,4	93,81	0,538	5,10	5,53	3,47
Chlorobenzène	632,2	169,0	88,93	0,526	5,01	5,43	3,43
Aniline	698,6	151,3	82,69	0,547	4,89	5,29	3,31
Chlorure de Méthylène	510,0	106,3	50,18	0,472	4,14	4,52	2,94
Pyridine	639,8	133,8	69,74	0,521	4,62	5,01	3,17
Acétone	508,5	122,1	57,41	0,470	4,33	4,77	3,05
Benzonitrile	699,2	169,5	92,71	0,547	5,08	5,50	3,43
Acétonitrile	547,7	86,74	42,60	0,491	3,92	4,27	2,75
Nitrométhane	587,8	89,13	45,26	0,508	4,00	4,35	2,77

TABLEAU A.4.2

ANNEXE 5

O R T H O G O N A L I T E D E S G R A D I E N T S D E S F O N C T I O N S S P H E R I Q U E S

Le potentiel extérieur à une distribution de charges est donné par :

$$V_0 = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} \frac{b_{\ell}^{(m)}}{r^{\ell+1}} Y_{\ell}^{(m)}(\theta, \phi)$$

L'orthogonalité des fonctions sphériques $Y_{\ell}^{(m)}$ assure l'orthogonalité des termes de cette série sur la sphère de rayon unité.

Les composantes du champ :

$$-\frac{\partial V_0}{\partial r} \quad \text{et} \quad \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial V_0}{\partial \phi}$$

sont décrites par des séries aux termes orthogonaux puisque contenant les fonctions sphériques inchangées. On doit vérifier qu'il en est de même pour la composante :

$$-\frac{1}{r} \frac{\partial V_0}{\partial \theta}$$

Etant donné que : $Y_{\ell}^{(m)} = N(\ell, m) P_{\ell}^{(m)}(\cos \theta) e^{im\phi}$, cela revient à vérifier que :

$$I = \int_0^{\pi} \frac{\partial}{\partial \theta} P_{\ell}^{(m)}(\cos \theta) \frac{\partial}{\partial \theta} P_{\ell'}^{(m)}(\cos \theta) \sin \theta \, d\theta = \mathcal{N}(\ell, m) \delta_{\ell \ell'}$$

ou que :

$$I = \int_{-1}^{+1} \frac{d}{dx} P_{\ell}^{(m)}(x) \frac{d}{dx} P_{\ell'}^{(m)}(x) (1-x^2) \, dx = \mathcal{N}(\ell, m) \delta_{\ell \ell'}$$

On a :

$$I = \int_{-1}^{+1} (1 - x^2) \frac{d}{dx} P_{\ell}^{(m)} \frac{d}{dx} P_{\ell'}^{(m)} dx = \left[(1 - x^2) P_{\ell}^{(m)} P_{\ell'}^{(m)} \right]_{-1}^{+1} - \int_{-1}^{+1} \frac{d}{dx} \left[(1 - x^2) \frac{d}{dx} P_{\ell}^{(m)} \right] P_{\ell'}^{(m)} dx$$

Le premier terme du second membre est nul, le second est transformé à l'aide de l'équation différentielle vérifiée par les polynômes associés de LEGENDRE :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} \left[(1 - x^2) \frac{d}{dx} P_{\ell}^{(m)} \right] &= (1 - x^2) \frac{d^2}{dx^2} P_{\ell}^{(m)} - 2x \frac{d}{dx} P_{\ell}^{(m)} \\ &= - \left[\ell(\ell + 1) - \frac{m^2}{1 - x^2} \right] P_{\ell}^{(m)} \end{aligned}$$

D'où :

$$I = \ell(\ell + 1) \int_{-1}^{+1} P_{\ell}^{(m)} P_{\ell'}^{(m)} dx - m^2 \int_{-1}^{+1} \frac{P_{\ell}^{(m)} P_{\ell'}^{(m)}}{1 - x^2} dx$$

En appliquant finalement les relations d'orthogonalité classiques :

$$\int_{-1}^{+1} P_{\ell}^{(m)} P_{\ell'}^{(m)} dx = \frac{2}{2\ell + 1} \frac{(\ell + m)!}{(\ell - m)!} \delta_{\ell\ell'}, \quad \text{et}$$

$$\int_{-1}^{+1} \frac{P_{\ell}^{(m)} P_{\ell'}^{(m)}}{1 - x^2} dx = \frac{1}{m} \frac{(\ell + m)!}{(\ell - m)!} \delta_{\ell\ell'},$$

il vient :

$$I = \left(\frac{\ell}{2\ell + 1} + \ell - m \right) \frac{(\ell + m)!}{(\ell - m)!} \delta_{\ell\ell'},$$

ce qui achève la démonstration.

ANNEXE 6

Q U E L Q U E S D E R I V E E S T E N S O R I E L L E S

$$r^2 = r_u r^u$$

$$\partial^u(r) = \frac{r^u}{r}$$

$$\partial^u(r^v) = \delta^{uv}$$

$$\partial^u(r^u r^v) = r^v(1 + \delta^{uv})$$

$$\partial^u(r^u r^v r^w) = r^v r^w(1 + \delta^{uv} + \delta^{uw})$$

$$\partial^u\left(\frac{1}{r^n}\right) = -n \frac{r^u}{r^{n+2}}$$

$$\partial^u\left(\frac{1}{r}\right) = -\frac{r^u}{r^3}$$

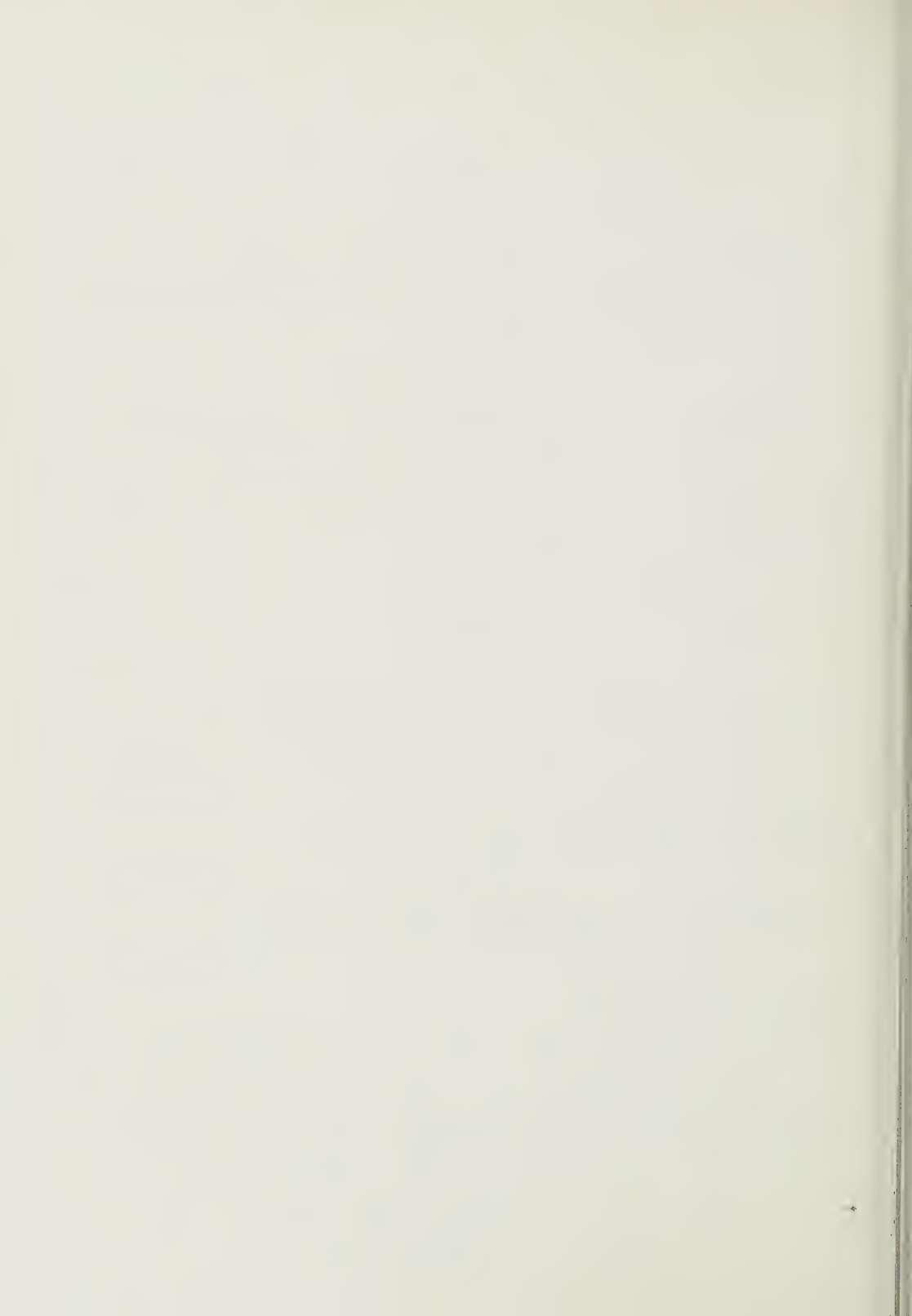
$$\partial^u \partial^v \left(\frac{1}{r}\right) = 3 \frac{r^u r^v}{r^5} - \frac{\delta^{uv}}{r^3}$$

$$\partial^u \partial^v \partial^w \left(\frac{1}{r}\right) = 3 \frac{r^u \delta^{vw} + r^v \delta^{uw} + r^w \delta^{uv}}{r^5} - 15 \frac{r^u r^v r^w}{r^7}$$

$$\partial_u(p_{uv} r^u r^v) = 2 p_{uv} r^v$$

$$\partial_u(p_{uvw} r^u \delta^{vw}) = p_{uvw} \delta^{vw} = \partial_u(p_{uvw} r^v \delta^{uw}) = \partial_u(p_{uvw} r^w \delta^{uv})$$

$$\partial_u(p_{uvw} r^u r^v r^w) = 3 p_{uvw} r^v r^w$$



ANNEXE 7

M O Y E N N E S D ' O R I E N T A T I O N

Formule :

$$\langle f(x, y, z) \rangle = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi f(x = r \cos \phi \sin \theta, y = r \sin \phi \sin \theta, z = r \cos \theta) \sin \theta \, d\theta \, d\phi$$

Indépendance des axes et isotropie de l'espace.

$$\langle r_u \rangle = 0$$

$$\langle r_u r_v \rangle = \frac{r^2}{3} \delta_{uv}$$

$$\langle r_u r_v r_w \rangle = 0$$

$$\langle r_u^2 r_v r_w \rangle = \frac{r^4}{15} \delta_{vw} (1 + \delta_{uv} + \delta_{uw})$$

$$\langle r_u^2 r_v^2 r_w \rangle = 0$$

$$\langle r_u^2 r_v^2 r_w^2 \rangle = \frac{r^6}{105} (1 + 2 \delta_{uv} + 2 \delta_{vw} + 2 \delta_{wu} + 8 \delta_{uv} \delta_{vw})$$

$$\langle r_u^3 r_v^2 r_w \rangle = \frac{r^6}{7} \delta_{uv} \delta_{vw}$$

Moyennes quadrupolaires :

$$\langle p_{uv} r^u r^v \rangle = (p_{uv} \delta^{uv}) \frac{r^2}{3}$$

$$\langle (p_{uv} r^u r^v)^2 \rangle = \left[2 p_{uv} p^{uv} + (p_{uv} \delta^{uv})^2 \right] \frac{r^4}{15}$$

$$\langle p_{uv} r^v p^{uv} r_v \rangle = (p_{uv} p^{uv}) \frac{r^2}{3}$$

Moyennes octupolaires :

$$\langle p_{uvw} r^v r^w p^{uvw} r_v r_w \rangle = \frac{r^4}{15} (2 p_{uvw} p^{uvw} + p_{uvw} \delta^{vw} p^{uvw} \delta_{vw})$$

$$\langle p_{uvw} r^u \delta^{vw} p^{uvw} r_u r_v r_w \rangle = \frac{r^4}{5} p_{uvw} \delta^{vw} p^{uvw} \delta_{vw}$$

$$\langle p_{uvw} r^u r^v r^w p^{uvw} r_u r_v r_w \rangle = \frac{r^6}{35} (2 p_{uvw} p^{uvw} + 3 p_{uvw} \delta^{vw} p^{uvw} \delta_{vw})$$

$$\langle p_{uvw} r^u \delta^{vw} p^{uvw} r_u \delta_{vw} \rangle = \frac{r^2}{3} p_{uvw} \delta^{vw} p^{uvw} \delta_{vw}$$

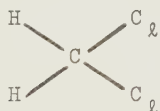
$$\langle p_{uvw} \delta^{vw} p^{uvw} r_v r_w \rangle = \frac{r^2}{3} p_{uvw} \delta^{vw} p^{uvw} \delta_{vw}$$

ANNEXE 8

C O R P S E T U D I E S : C O N S T A N T E S D ' E T A T E T C O N S T A N T E S D I E L E C T R I Q U E S

1. Chlorure de Méthylène

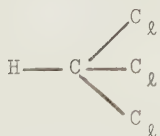
$M = 84,93$
 $d_{20} = 1,3266$
 $t_F = -96,8^{\circ}\text{C}$
 $t_E = 40^{\circ}\text{C}$
 $T_C = 510,0^{\circ}\text{K}$



$\epsilon_{0,20} = 9,08$
 $\epsilon_{\infty} = 2,03$
 $\mu_g = 1,60 \text{ D}$

2. Chloroforme

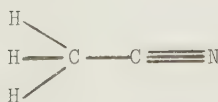
$M = 119,38$
 $d_{20} = 1,4832$
 $t_F = -63,5^{\circ}\text{C}$
 $t_E = 61,2^{\circ}\text{C}$
 $T_C = 536^{\circ}\text{K}$



$\epsilon_{0,20} = 4,806$
 $\epsilon_{\infty} = 2,10$
 $\mu_g = 1,02 \text{ D}$

3. Acétonitrile

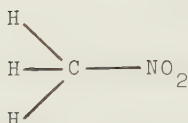
$M = 41,05$
 $d_{20} = 0,7857$
 $t_F = -45,72^{\circ}\text{C}$
 $t_E = 80,06^{\circ}\text{C}$
 $T_C = 547,7^{\circ}\text{K}$



$\epsilon_{0,20} = 36,80$
 $\epsilon_{\infty} = 1,81$
 $\mu_g = 3,92 \text{ D}$

4. Nitrométhane

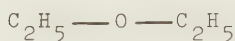
$$\begin{aligned} M &= 61,04 \\ d_{20} &= 1,1371 \\ t_F &= -28,5^{\circ}\text{C} \\ t_E &= 100,8^{\circ}\text{C} \\ T_c &= 587,8^{\circ}\text{K} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \epsilon_{0,20} &= 37,50 \\ \epsilon_{\infty} &= 1,90 \\ \mu_g &= 3,46 \text{ D} \end{aligned}$$

5. Ether diéthylique

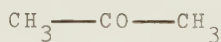
$$\begin{aligned} M &= 74,12 \\ d_{20} &= 0,7138 \\ t_F &= -116,2^{\circ}\text{C} \\ t_E &= 34,6^{\circ}\text{C} \\ T_c &= 465,6^{\circ}\text{K} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \epsilon_{0,20} &= 4,335 \\ \epsilon_{\infty} &= 1,83 \\ \mu_g &= 1,15 \text{ D} \end{aligned}$$

6. Acétone

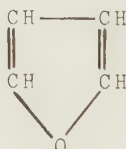
$$\begin{aligned} M &= 58,08 \\ d_{20} &= 0,7899 \\ t_F &= -94,35^{\circ}\text{C} \\ t_E &= 56,20^{\circ}\text{C} \\ T_c &= 508,5^{\circ}\text{K} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \epsilon_{0,20} &= 21,20 \\ \epsilon_{\infty} &= 1,85 \\ \mu_g &= 2,90 \text{ D} \end{aligned}$$

7. Furanne

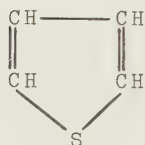
$$\begin{aligned} M &= 68,08 \\ d_{20} &= 0,9514 \\ t_F &= -85,68^{\circ}\text{C} \\ t_E &= 31,36^{\circ}\text{C} \\ T_c &= 486,8^{\circ}\text{K} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \epsilon_{0,20} &= 2,95 \\ \epsilon_{\infty} &= 2,02 \\ \mu_g &= 0,66 \text{ D} \end{aligned}$$

8. Thiofène

$$\begin{aligned} M &= 84,14 \\ d_{20} &= 1,0649 \\ t_F &= -38,40^{\circ}\text{C} \\ t_E &= 84,16^{\circ}\text{C} \\ T_C &= 580,0^{\circ}\text{K} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \epsilon_{0,20} &= 2,76 \\ \epsilon_{\infty} &= 2,34 \\ \mu_g &= 0,55 \text{ D} \end{aligned}$$

9. Pyridine

$$\begin{aligned} M &= 79,10 \\ d &= 0,9819 \\ t_F &= -42,0^{\circ}\text{C} \\ t_E &= 115,5^{\circ}\text{C} \\ T_C &= 619,8^{\circ}\text{K} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \epsilon_{0,20} &= 12,30 \\ \epsilon_{\infty} &= 2,27 \\ \mu_g &= 2,25 \text{ D} \end{aligned}$$

10. Toluène

$$\begin{aligned} M &= 92,15 \\ d &= 0,8669 \\ t_F &= -95,0^{\circ}\text{C} \\ t_E &= 110,6^{\circ}\text{C} \\ T_C &= 593,8^{\circ}\text{K} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \epsilon_{0,20} &= 2,379 \\ \epsilon_{\infty} &= 2,24 \\ \mu_g &= 0,36 \text{ D} \end{aligned}$$

11. Chlorobenzène

$$\begin{aligned} M &= 112,56 \\ d &= 1,1058 \\ t_F &= -45^{\circ}\text{C} \\ t_E &= 132^{\circ}\text{C} \\ T_C &= 632,2^{\circ}\text{K} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \epsilon_{0,20} &= 5,71 \\ \epsilon_{\infty} &= 2,32 \\ \mu_g &= 1,69 \text{ D} \end{aligned}$$

12. Bromobenzène

$M = 157,02$
 $d_{20} = 1,4950$
 $t_F = -31^{\circ}\text{C}$
 $t_E = 156^{\circ}\text{C}$
 $T_C = 670^{\circ}\text{K}$



$\epsilon_{0,20} = 5,40$
 $\epsilon_{\infty} = 2,43$
 $\mu_g = 1,70 \text{ D}$

13. Aniline

$M = 93,13$
 $d_{20} = 1,0217$
 $t_F = -6,2^{\circ}\text{C}$
 $t_E = 184,13^{\circ}\text{C}$
 $T_C = 698,6^{\circ}\text{K}$



$\epsilon_{0,20} = 6,89$
 $\epsilon_{\infty} = 2,52$
 $\mu_g = 1,53 \text{ D}$

14. Benzonitrile

$M = 103,13$
 $d_{20} = 1,0102$
 $t_F = -13^{\circ}\text{C}$
 $t_E = 190,7^{\circ}\text{C}$
 $T_C = 688,2^{\circ}\text{K}$



$\epsilon_{0,20} = 25,65$
 $\epsilon_{\infty} = 2,34$
 $\mu_g = 4,36 \text{ D}$

Ces valeurs sont extraites du "Handbook of Chemistry and Physics. Ed. 1970".

Les valeurs de ϵ_{∞} sont le plus souvent celles de n_D^2

B I B L I O G R A P H I E

- (1) F. ZERNIKE et J.A. PRINS, Z. Phys., 41, 184, (1927)
- (2) J. YVON, Acad. Sc. Ind., 203, (1935)
- (3) M. BORN et H.S. GREEN, Proc. Roy. Soc. (A), 188, 10, (1946)
- (4) C.J.F. BÖTTCHER, Theory of electric polarisation
Els. Publ., (1952)
- (5) J. BARRIOL, Les moments dipolaires - Gauthier-Villars (1957)
- (6) H. FRÖHLICH, Theory of dielectrics Clarendon Press (1958)
- (7) R.H. FOWLER, Statistical mechanics, Camb. Univ. Press (1936)
- (8) R.H. FOWLER et E.A. GUGGENHEIM, Thermodynamic statistics
Camb. Univ. Press (1949)
- (9) R.C. TOLMAN, Principles of statistical mechanics, O.U.P. (1938)
- (10) T.L. HILL, Statistical mechanics, Mc Graw Hill (1956)
- (11) J. BARRIOL, Cours de 3e Cycle, Nancy (1970-1971)
- (12) H.A. BETHE, Proc. Roy. Soc. (A), 150, 552, (1935)
- (13) G.S. RUSHBROOKE, Proc. Roy. Soc. (A), 178, 182, (1940)
- (14) C. DOMB, Proc. Roy. Soc., (A), 196, 36, (1949)
- (15) G.S. RUSHBROOKE, Disc. Farad. Soc., 43, 7, (1967)
- (16) S.C. MISRA, Ind. J. Phys., 40, (10), 589, (1966)
- (17) J.D. BERNAL, S.V. KING, Disc. Farad. Soc., 43, 60, (1967)
- (18) L. BONAMY, D. ROBERT, L. GALATRY, J. Mol. Structure
1, 91 et 139, (1967-68)
- (19) D. ROBERT et L. GALATRY, Chem. Phys. Letters, 1, 399, (1967)
- (20) D. ROBERT, C. GIRARDET, L. GALATRY, Chem. Phys. Letters
3, 102, (1969)
- (21) G. FENIBERG, J. SUCHER, Phys. Rev. (A), 2, (6), 2395, (1970)
- (22) J. YVON, J. Phys. Rad., 21, 505, (1960)
- (23) P.A. EGELSTAFF, An introduction to the liquid state,
Acad. Press, (1970)
- (24) O. SINANOGLU, Adv. Chem. Phys., 12, 283, (1967)
- (25) F.M. KUNI, Dokl. Acad. Navk., SSSR, 179, (1), 129 et 179, (6)
939, (1968)

- (26) C. GIRARDET, D. ROBERT, J. Mol. Struct., 7, (1,2), 31, (1971)
- (27) Y. ROCARD, Thermodynamique, Masson 1952
- (28) L. ONSAGER, J. Am. Chem. Soc., 58, 1486, (1936)
- (29) G. OSTER, J.G. KIRKWOOD, J. Chem. Phys., 11, 175, (1943)
- (30) A. WEISBECKER, Thèse Nancy, (1968)
- (31) T.G. SCHOLTE, Physica, 15, 437, (1949)
- (32) B. LINDER, J. Chem. Phys., 33, 168, (1961)
- (33) H. FROHLICH, Theory of Dielectrics, Clarendon Press, (1958)
- (34) J.G. KIRKWOOD, J. Chem. Phys., 7, 911, (1939)
- (35) J.G. KIRKWOOD, Annals of N.Y. Acad. Sc., 40, 315, (1940)
- (36) J.L. GREFFE, J. BARRIOL, C. Rend. Acad. Sc., 270, 253, (1970)
- (37) J.D. BERNAL, Nature 185, 68, (1960)
- (38) A. PACAULT, El. Thermodynamique statistique, Masson, (1963)
- (39) EYRING et Coll., Theory of significant structure
- (40) E.A. MOELWYN-HUGHES, Physical Chemistry, Pergamon Press (1957)
- (41) H. FROHLICH, Theory of dielectrics, Clarendon Press, (1958)
p. 41
- (42) H. FROHLICH, Theory of dielectrics, Clarendon Press, (1958)
p. 36
- (43) S. KIELICH, Acta Phys. Pol., 17, 239, (1957)
- (44) J.M. THIEBAUT, A. WEISBECKER, C. GINET, C.R. Acad. Sc.,
267, 661, (1968)
- (45) E. DURAND, Electrostatique I (Masson 1964), p. 103
- (46) J. BARRIOL, Les moments dipolaires (Gauthier-Villars 1957)
p. 171
- (47) H. FROHLICH, Theory of dielectrics, Clarendon Press, (1958)
p. 171
- (48) A.D. BUCKINGHAM, Trans. Farad. Soc., 51, 1029, (1959)
- (49) R. BECKER, Theorie der elektrizität Stuttgart, 1962
- (50) R.J. ABRAHAM, L. CAVALLI, K.G.R. PACHLER, Molecular Physics
11, 471, (1966)
- (51) R.J. ABRAHAM, K.G.R. PACHLER, P.L. WESSELS, Z. Phys. Chem.
Neue Folge, 58, 257 (1958)
- (52) J.L. GREFFE, C. Rend. Ac. Sc., (à paraître)
- (53) J.M. THIEBAUT, communication personnelle (résultats à paraître)

- (54) J. BARRIOL et J.L. GREFFE, J. Chim. Phys., 66, 154, (1969)
- (55) J. BARRIOL, Les moments dipolaires (G.V.), p.
- (56) J. BARRIOL, C.R. Acad. Sc., 268, 1557, (1969)
- (57) J. BARRIOL, communication personnelle
- (58) J. BARRIOL, Eléments de mécanique quantique, Masson 1966
p. 297
- (59) J. DARMON, Thèse Paris-Orsay (1970)
- (60) J. BARRIOL, (à paraître)
- (61) A. WEISBECKER, J. Chim. Phys., 66, 226, (1969)
- (62) A. EISENSTEIN et N.H. GINGRICH, Phys. Rev., 62, 261, (1942)
- (63) A. WEISBECKER et A.M. ROUQUIE, J. Chim. Phys. Article n°35
(1971)
- (64) J.O. HIRSCHFELDER, C.F. CURTISS et R.B. BIRD, J. WILEY
N. YORK (1964)
- (65) A.D. BUCKINGHAM, T. SHAEFFER et W.G. SCHNEIDER, J. Chem.
Phys., 32, 1927, (1960)
- (66) P. de MONTFOLFIER, Thèse Nancy (1967)
- (67) J. BARRIOL, Thèse Masson (1946)



NOM DE L'ETUDIANT : GREFFE Jean Louis

Nature de la thèse : Doctorat ès Sciences Physiques

Vu, Approuvé

et permis d'imprimer

NANCY, le 12 MAI 1971

Le Président du Conseil de l'Université de NANCY I



J.R. HENLUY

— Achevé d'imprimer le 27 Mai 1971 à l'A.D.U. — 3, rue Sellier — 54 — NANCY —
— Dépôt Légal N° 823 — Université de Nancy I Editeur — 2ème trimestre 1971 —

